

Berechnung von Vielteilcheneffekten in den Anregungsspektren von Kristallen, Oberflächen und Molekülen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Patrick Hahn
geboren am 2. Oktober 1975 in Wismar

Gutachter:

- 1.
- 2.
- 3.

Tag der letzten Rigorosumsprüfung:

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Grundlagen	4
II.1	Dichtefunktionaltheorie	4
II.1.1	Lokale-Dichte-Approximation	5
II.1.2	Probleme der Kohn-Sham Bandlücke	6
II.2	Greensfunktion und Quasiteilchen-Formalismus	7
II.2.1	Hedin's fundamentales Gleichungssystem	8
II.2.2	GW-Approximation	10
II.3	Optische Anregungen und Zweiteilchen-Problem	11
II.3.1	Makroskopische dielektrische Funktion	11
II.3.2	Bethe-Salpeter-Gleichung: Exzitonen	12
II.3.3	Berücksichtigung der Lokalfeldeffekte	13
III	Approximationen	15
III.1	Die dielektrische Funktion	15
III.1.1	Bloch-Fouriertransformation der dielektrischen Funktion	15
III.1.2	Dielektrische Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen	17
III.1.3	Dielektrische Funktion mit Lokalfeld- und Vielteilcheneffekten	19
III.1.4	Exzitonenhamiltonian	21
III.1.5	Lösung der Exzitonengleichung	22
III.2	Selbstenergie und Quasiteilchenkorrekturen	24
III.2.1	Quasiteilchenkorrekturen	24
III.2.2	Matrixelement der Selbstenergie	26
III.2.3	Plasmon-Pol-Approximation	28
III.2.4	Statische Approximationen	30
IV	Numerische Umsetzung	31
IV.1	Finite-Differenzen-Methode im Ortsraum	31
IV.2	k -Raum Integration	33
IV.3	Berechnung optischer Spektren mit Vielteilcheneffekten	35
V	Optik von Halbleiterkristallen und Oberflächen	38
V.1	Halbleiterkristalle	38
V.1.1	Silizium	39

V.1.2	Diamant, Galliumarsenid, Galliumphosphid und Indiumphosphid	42
V.2	Optische Eigenschaften von Oberflächen	46
V.2.1	Reflexionsanisotropie von Si(110) und Si(001)	47
VI	Wasserstoffbedeckte InP(001) und GaP(001) Oberflächen	51
VI.1	Stabilitätskriterien von Oberflächen	51
VI.2	Wasserstoffbedeckte InP(001) Oberfläche	53
VI.3	Wasserstoffbedeckte GaP(001) Oberfläche	58
VII	Quasiteilchenkorrekturen und exzitonische Effekte für Moleküle	61
VII.1	Quasiteilchenkorrekturen	61
VII.1.1	Nichtdiagonale Beiträge	66
VII.2	Optische Spektren	69
VII.2.1	Einfluß der Streuzustände	72
VII.3	Konvergenzaspekte	75
VII.3.1	Konvergenz der Quasiteilchenkorrekturen	76
VII.3.2	Konvergenz der optischen Spektren	79
VII.3.3	Vergleich der Ergebnisse mit Literatur und Experiment	80
VII.4	Optisches Spektrum von Disilan Si ₂ H ₆	81
VII.5	Kritik der Molekülergebnisse	84
VIII	Wassermolekül und Eis	86
VIII.1	Wassermolekül	86
VIII.2	Kondensierte Wassermoleküle - Eis	88
IX	Zusammenfassung und Ausblick	94
A	Vollständige Variation der Selbstenergie in <i>GW</i>-Approximation	96

I Einleitung

Eine der leistungsfähigsten Methoden um Informationen über physikalische Systeme zu erhalten ist die optische Spektroskopie. So sind optische Methoden zum Beispiel unter manigfaltigsten experimentellen Bedingungen zur elektronischen und strukturellen Aufklärung einsetzbar. Dennoch, da optische spektroskopische Methoden im allgemeinen indirekter Natur sind, lassen optische Spektren oftmals keine direkten Interpretationen des Experiments zu. Daher sind Rechnungen und Simulationen notwendig, um mit Hilfe der Theorie das Experiment verstehen zu können. Neben ausgedehnten dreidimensionalen Kristallen und zweidimensionalen Oberflächen treten auch zunehmend Fragestellungen betreffend eindimensionale Systeme wie Quantendrähte und quasi nulldimensionale Objekte wie Moleküle in das Interesse der Physik. Insbesondere das Verständnis der Wechselwirkung von Oberflächen mit organischen Molekülen, von Systemen aus organischen Schichten und anorganischem Substrat, birgt ein großes Potential, steht dabei aber noch am Anfang der Entwicklung.

Eine konsistente Methode zur Beschreibung der optischen Eigenschaften sollte dementsprechend unabhängig von der Art des zu betrachtenden Systems und unabhängig von der Lokalisation der elektronischen Zustände zu guten Ergebnissen führen. Daher untersuchen wir in dieser Arbeit die optischen Eigenschaften prototypische Systeme wie Gruppe-IV- und III-V-Halbleiter, sowie typische hydrogenisierte Halbleiteroberflächen und kleine Moleküle wie Monosilan und Wasser, mit der Methode der Vielteilchenstörungstheorie.

Den Ausgangspunkt und gewissermaßen das Arbeitspferd unserer Untersuchungen wird die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zumeist in lokaler Dichteapproximation bilden. Die Verwendung der DFT kann leicht motiviert werden, bedenkt man die in der Vergangenheit erzielten Erfolge bei der Bestimmung der strukturellen Parameter und des elektronischen Grundzustandes für zahllose Systeme, die numerische Effizienz und die Bereitstellung von elektronischen Wellenfunktionen, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Systems widerspiegeln. Wir verwenden dafür ein *ab initio* Finite-Differenzen-Programm¹, welches Potentiale, Ladungsdichte und Wellenfunktionen im Ortsraum darstellt [1]. Wir verwenden dieses Programm weil es leicht zu handhaben ist, hohe numerische Effizienz bei sehr guter Parallelisierung bis zu mehreren hundert Prozessoren besitzt und optische Eigenschaften in guter Qualität bestimmen kann, aber insbesondere auch, weil die Repräsentation der Wellenfunktionen im Ortsraum einen bequemen und leichten Zugang für sämtliche weitere Berechnungen darstellt.

Die DFT ist eigentlich auf Grundzustandseigenschaften beschränkt und versagt im allgemeinen bei der Beschreibung von Anregungseigenschaften. Um Einteilchen- und Paar-Anregungen in den elektronischen Systemen untersuchen zu können, werden die verschiedensten Methoden in der Literatur eingesetzt. Zu nennen sind dafür explizit die Methode der starken Bindung (tight-binding, TB), zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) oder auch auf atomaren Wellenfunktionen basierende quantenchemische Methoden, wie Verfahren unter Einbeziehung der „Configuration Interaction“ [2]. Insbesondere die quantenchemischen Methoden liefern sehr exakte Resultate für Moleküle, sind aber wegen schlechter Skalierung auf relativ wenige Atome beschränkt. Auch TB-Methoden sind nur bedingt einsetzbar, da sie keine *ab initio* Methoden sind, sondern experimentell zu bestimmende Anpaßparameter benötigen und daher keine präzisen Vorhersagen erlauben. Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie kann erfolgreich zur Beschreibung von Molekülen und Clustern eingesetzt werden [3]. Allerdings versagt sie bei der Beschreibung von Spektren von ausgedehnten Systemen, bzw. ist bei deren Beschreibung nicht besser als die gewöhnliche DFT. Im Sinne einer konsistenten Vorgehensweise für die Untersuchung von drei-, zwei- und nulldimensionalen Strukturen haben wir

¹*Ab initio* meint in diesem Zusammenhang, daß außer der Anzahl der Atome und ihrer Ordnungszahl keine weiteren Parameter benötigt werden, wir also ausgehend von grundlegenden Prinzipien die grundlegende Natur dieser Systeme beschreiben können.

uns daher bei der Berechnung der Spektren und der Untersuchung von Anregungseigenschaften für eine universelle Methode, die Vielteilchenstörungstheorie, entschieden. Die Abbildung der elektronischen Eigenschaften des Systems auf Kohn-Sham-Teilchen der DFT wurde dabei als Ausgangspunkt gewählt.

Trifft Licht genügend hoher Energie auf einen Halbleiter oder Isolator, so kann ein Elektron aus den vollbesetzten Valenzbändern in die unbesetzten Leitungsbänder angeregt werden. Ein solches Elektron innerhalb der Materie wird aber andere Eigenschaften haben als etwa ein Elektron im Vakuum. Dieses Elektron kann insbesondere nicht mehr als einzelnes unabhängiges Teilchen verstanden werden, sondern steht in Wechselwirkung mit seiner Umgebung, die sich als dynamische Abschirmung manifestiert. Ein äquivalenter Prozeß findet natürlich auch für ein Loch, ein fehlendes Elektron, statt. Der mit einem Teilchen assoziierte Charakter geht also bei Elektron und Loch innerhalb der Materie verloren, das Teilchen und seine Umgebung kann nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden, so daß man besser von einem Quasiteilchen spricht. Die Energieniveaus dieser Quasiteilchen bilden die eigentlich meßbare Bandstruktur des Festkörpers und enthalten eine Reihe von Informationen über die elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften, können aber in DFT nicht richtig beschrieben werden.

Zur Beschreibung der Quasiteilchen bietet sich Hedin's fundamentales Gleichungssystem [4] im Sinne einer Vielteilchenstörungstheorie an, dessen zentrale Größe eine Greensfunktion ist. Zwischen der Bewegungsgleichung der Greensfunktion und der Kohn-Sham-Gleichung der DFT besteht eine große formale Ähnlichkeit, deren wichtigster Unterschied in der Ersetzung des DFT-Austausch-Korrelationspotentials durch einen nichtlokalen Selbstenergieoperator besteht. Die Verwendung der DFT-Wellenfunktionen als Ausgangspunkt einer iterativen Rechnung zur Bestimmung der Selbstenergie in sog. *GW*-Näherung [5] geht auf Hybertsen und Louie zurück, die erstmals vollständig selbst-konsistente *GW*-Rechnungen für Halbleiter durchführten [6]. In dieser grundlegenden Arbeit werden die nichtlokalen und dynamischen Eigenschaften der Selbstenergie ausführlich diskutiert, so daß diese Arbeit als eine der wichtigsten Referenzen für *GW*-Rechnungen gilt. Ebenfalls eine grundlegende und praktisch zur gleichen Zeit veröffentlichte Arbeit, ist die von Godby, Schlüter und Sham [7], die eingehend die Beziehung zwischen DFT und *GW*-Approximation der Selbstenergie untersucht und diskutiert haben. Die Bestimmung der Selbstenergie ist eines der zentralen Probleme dieser Arbeit, wobei wir von den vorgenannten Arbeiten, aber auch von anderen, ausgehen werden.

Hat man die Selbstenergie einmal bestimmt, so ist die Berechnung von optischen Spektren auf dem Niveau nichtwechselwirkender Quasiteilchen nach Ehrenreich und Cohen [8] recht einfach. Tatsächlich zeigt es sich aber, daß zur korrekten Beschreibung von optischen Spektren die Elektron-Loch-Wechselwirkung berücksichtigt werden muß. Das aus dem Valenzband angeregte Elektron-Quasiteilchen wird mit dem zurückgelassenen Loch-Quasiteilchen über Coulomb-Kräfte wechselwirken, so daß eine Zweiteilchenanregung, ein Exziton, entsteht. Eine unmittelbare Konsequenz dessen ist die Entstehung von Exzitonenzuständen und damit das Einsetzen der optischen Absorption unterhalb der Bandkante. Die exzitonischen Einflüsse werden aber im allgemeinen nicht nur das Einsetzen, sondern auch das spektrale Gewicht der Absorption beeinflussen.

Die Berechnung der Elektron-Loch-Wechselwirkung basiert ebenso wie die Selbstenergie auf dem Quasiteilchenformalismus. Die die optischen Eigenschaften beschreibende Polarisationsfunktion erfüllt eine Bethe-Salpeter-Gleichung, die neben dem nichtwechselwirkenden Elektron-Loch-Paar einen die Wechselwirkung tragenden Anteil enthält. Der Kern dieses zweiten Anteils enthält neben der abgeschirmten Elektron-Loch-Wechselwirkung, die die exzitonischen Effekte verursachen, auch die sogenannten Lokalfeldeffekte, die die mikroskopische Struktur des Systems repräsentieren. Ein solches Herangehen wurde von Albrecht *et al.* motiviert [9, 10], die sehr ermutigende Ergebnisse für die fcc-Kristalle Silizium und Diamant veröffentlicht haben. Nahezu zeitgleich wurden berechnete Spektren von Benedict *et al.* für Silizium, Germanium, GaAs, LiF und MgO [11, 12] sowie von Rohlfling *et al.* für GaAs und LiF [13, 14] veröffentlicht, die ebenfalls gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen. Dennoch, die Berechnung der Spektren unter Einbeziehung der hier ge-

nannten Vielteilcheneffekte ist im allgemeinen nicht trivial und insbesondere für größere Systeme wie Oberflächen numerisch sehr aufwendig. Wir werden in dieser Arbeit unter anderem zeigen, wie die Berechnung von optischen Spektren von großen Systemen wie Oberflächen unter Einbeziehung dieser Effekte ermöglicht werden kann.

Diese Arbeit läßt sich in drei Themenkomplexe einteilen. Im zweiten Kapitel besprechen wir die Dichtefunktionaltheorie und deren Probleme bei der Beschreibung von angeregten Zuständen sowie Hedin's Fundamentales Gleichungssystem, die *GW*-Approximation der Selbstenergie und die Bethe-Salpeter-Gleichung für die Polarisationsfunktion, die uns die Beschreibung von exzitonischen und Lokalfeldeffekten erlaubt. Daran anschließend in Kapitel drei werden für die vorgestellten Konzepte und Grundlagen Näherungen und Lösungsansätze abgeleitet. Kapitel vier umfaßt numerische Details für die Berechnung der optischen Spektren.

Im fünften Kapitel schließlich wenden wir diese Konzepte auf Halbleiterkristalle und Oberflächen an und berechnen deren optische Eigenschaften unter Einbeziehung von Vielteilcheneffekten. Wasserstoffbedeckte InP(001)- und GaP(001)-Oberflächen werden im darauffolgenden sechsten Kapitel besprochen und mit Hilfe von optischen Spektren das interessante Problem der wohlgeordneten phosphorreichen InP/GaP-Oberflächen gelöst.

Der dritte und zugleich umfangreichste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den optischen Eigenschaften von Molekülen. Im siebten Kapitel untersuchen wir ausführlich den Einfluß von Quasiteilchen- und exzitonischen Effekten auf die optischen Spektren von Molekülen am Beispiel von Monosilan (SiH_4). Wir betrachten dieses Molekül als Benchmark-System, da bereits mehrfach Untersuchungen basierend auf TDDFT (Vasiliev und Chelikowsky [15] sowie Benedict *et al.* [3]) und Vielteilchenrechnungen (Rohlfing und Louie [16, 14]) veröffentlicht wurden, andererseits die numerischen Anforderungen relativ moderat sind. Weiterhin besprechen wir als zweites Beispiel in diesem Zusammenhang die Quasiteilchenkorrekturen und exzitonische Effekte von Disilan (Si_2H_6). Das abschließende achte Kapitel beschäftigt sich mit den optischen Eigenschaften von Wasser, genauer mit dem einzelnen Molekül in Gasphase und dessen kondensierter Phase, dem hexagonalen Eis. Im Lichte unserer vorherigen Untersuchungen ist Wasser ein interessanter Sonderfall, da hier sowohl die Untersuchung eines einzelnen Moleküls als auch des Kristalls möglich ist.

II Grundlagen

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) als überaus erfolgreiche Methode um Festkörper und Oberflächen, zunehmend aber auch Moleküle, zu beschreiben, ist wohl bekannt und erschöpfend in zahlreichen Dissertationen, Arbeiten und Artikeln beschrieben [17]. Die Behandlung an dieser Stelle wird daher recht knapp gehalten. Da die Dichtefunktionaltheorie eine Grundzustandstheorie quasi nichtwechselwirkender Teilchen ist, muß sie für eine korrekte quantitative Beschreibung der Anregungsenergien von Kristallen, Oberflächen und Molekülen erweitert werden. Dies gelingt mit Hilfe des Quasiteilchenformalismus, deren zentrale Größen Greensfunktionen sind. Für die Quasiteilchen wird die Selbstenergie als zentrales Funktional eingeführt, mit deren Hilfe die Probleme der Kohn-Sham-Bandlücke und der Anregungsenergien überwunden werden können. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden wir die grundlegenden Gleichungen für die Berechnung von optischen Spektren besprechen. Besonderes Augenmerk legen wir dabei auf die Beschreibung von Elektron-Loch-Wechselwirkungen sowie das Problem der Lokalfeldeffekte.

II.1 Dichtefunktionaltheorie

Die volle quantenmechanische Beschreibung makroskopischer Systeme mit Freiheitsgraden in der Größenordnung der Avogadrozahl durch eine Vielteilchen-Wellenfunktion ist praktisch unmöglich. Lediglich für Modellsysteme, wie dem homogenen Elektronengas, kann ein solcher Ansatz¹ zum Erfolg führen [18]. Hingegen ist ein erfolgversprechender Ansatz bei Systemen dieser Größenordnung die Reduzierung der Freiheitsgrade durch Einführung der Dichte als zentrale Größe.

1964 wurde von Hohenberg und Kohn gezeigt [19], daß die Gesamtenergie eines Ensembles wechselwirkender Elektronen im Grundzustand ein Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ist,

$$E[n] = T_0[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V^{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E^{XC}[n] \quad (\text{II-1})$$

mit $T_0[n]$ als kinetischer Energie. Das Funktional $E^{XC}[n]$ enthält den Austausch-Korrelations Anteil (eXchange-Correlation) ebenso wie Anteile kinetischer Energie aufgrund von Elektron-Elektron Wechselwirkung. Dieser Anteil ist im Prinzip unbekannt und muß approximiert werden. Da die Abbildung $n(\mathbf{r}) \longleftrightarrow V^{ext}(\mathbf{r})$ bis auf eine triviale Konstante bijektiv ist, beschreibt die Dichte den Hamiltonian eindeutig, welcher wiederum die Wellenfunktionen bestimmt. Die Grundzustandsenergie erhält man durch Variation des Energiefunktionals nach der Dichte,

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{II-2})$$

Die wesentliche Grundidee hinter dieser Vorgehensweise ist die Annahme, daß die miteinander wechselwirkenden Elektronen des realen Systems durch ein System nichtwechselwirkender Teilchen in einem effektiven Potential beschrieben werden können. Dies bedeutet nichts anderes, als das die reale Ladungsdichte durch die Einteilchenwellenfunktionen eines effektiven nichtwechselwirkenden Systems beschrieben werden kann [20].

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-3})$$

Die Variation des Energiefunktionals (II-1)

$$\delta \left\{ E[n] - \epsilon \left[\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (\text{II-4})$$

¹ Auch hier nur mittels Quanten-Monte-Carlo Modellen.

unter der Voraussetzung konstanter Elektronenzahl N als Nebenbedingung, führt auf die selbstkonsistente Lösung einer effektiven Einteilchengleichung, der Kohn-Sham-Gleichung

$$H^{eff}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (\text{II-5})$$

mit den Potential

$$V^{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{ion}(\mathbf{r}) + V^{XC}(\mathbf{r}), \quad (\text{II-6})$$

wobei

$$V^{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (\text{II-7})$$

Die an die Schrödinger-Gleichung erinnernde Kohn-Sham-Gleichung muß selbstkonsistent für jeden Zustand gelöst werden, da die implizite Ladungsdichte von eben jedem dieser Zustände selbst abhängt. Gewöhnlich erfolgt die Lösung durch Iteration. Einmal gelöst, und unter Kenntnis des exakten Austausch-Korrelations Potentials, erhält man durch das Gleichungssystem (II-5) den Grundzustand des wechselwirkenden Systems. Unglücklicherweise ist das Austausch-Korrelations Potential $V^{XC}(\mathbf{r})$ im Allgemeinen nicht bekannt - Approximationen müssen daher gefunden werden.

II.1.1 Lokale-Dichte-Approximation

Die einfachste Näherung und zugleich eine der gebräuchlichsten ist die Lokale-Dichte-Approximation (Local-Density Approximation, LDA). Da das Austausch-Korrelations-Potential des homogenen Elektronengases wohlbekannt ist, liegt die Idee nahe das unbekannte $V^{XC}(\mathbf{r})$ auf das bekannte Potential $V_{hom}^{XC}(\mathbf{r})$ zurückzuführen. Unter der Annahme einer langsam variierenden Dichte approximiert man die Austausch-Korrelations-Energie lokal durch die des homogenen Elektronengases

$$E_{LDA}^{XC}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{hom}^{XC}(n(\mathbf{r})) \quad (\text{II-8})$$

mit $\epsilon_{hom}^{XC}((n\mathbf{r}))$ als Austausch-Korrelations-Energie des homogenen Elektronengases. Die Annahme einer langsam variierenden Dichte wirkt an dieser Stelle ein wenig willkürlich und scheint die Güte dieses Lösungsansatzes deutlich zu schmälern. Und in der Tat ist es auch so, daß die Dichte meist nicht nur nicht langsam variiert, sondern, vor allem auch bei der Beschreibung von Molekülen, stark variiert und hochgradig inhomogen ist. Dennoch stellt sich heraus, daß die DFT in der Lokalen-Dichte-Approximation erstaunlich akkurate Ergebnisse für den Grundzustand liefert. Dies ist vor allem dem Umstand zu verdanken, daß sich Fehler im Austausch und im Korrelationsanteil partiell gegenseitig kompensieren. Die heute allgemein üblichen Werte der Funktion $\epsilon_{hom}^{XC}((n\mathbf{r}))$ wurden von Ceperley und Alder [21] mittels Quanten-Monte-Carlo Methoden bestimmt; verwendet wird im allgemeinen deren Parametrisierung von Perdew und Zunger [22]. Eine mögliche Erweiterung der Lokalen-Dichte-Approximation wurde bereits von Kohn und Sham [20] mit der Generalisierte-Gradienten-Approximation (GGA) formuliert. Dabei ist die Austausch-Korrelations-Energie nicht nur Funktional der Dichte, sondern auch Funktional des Gradienten der Dichte

$$E[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon^{(1)}(n(\mathbf{r})) + \int |\nabla n(\mathbf{r})|^2 \epsilon^{(2)}(n(\mathbf{r})) \quad (\text{II-9})$$

Durch die Berücksichtigung des Gradienten der Dichte erreicht man im Allgemeinen eine etwas akkuratere strukturelle Beschreibung², gegenüber reinen LDA Ergebnissen, wobei aber Kohn-Sham-Wellenfunktionen und Energien nahezu unverändert bleiben.

²Bei Graphit trifft dies nicht zu, in der Tat wird keine stabile Konfiguration gefunden [23].

II.1.2 Probleme der Kohn-Sham Bandlücke

Die in den Kohn-Sham-Gleichungen (II-5) erscheinenden Parameter ϵ_i sind formal betrachtet lediglich Lagrange-Parameter zur Befriedigung der Nebenbedingung. Zunächst ohne unmittelbare physikalische Bedeutung, abgesehen vom höchsten besetzten Zustand der gleich der Ionisierungsenergie ist, werden diese Parameter als Einteilchenenergien interpretiert. Eine gewisse Rechtfertigung

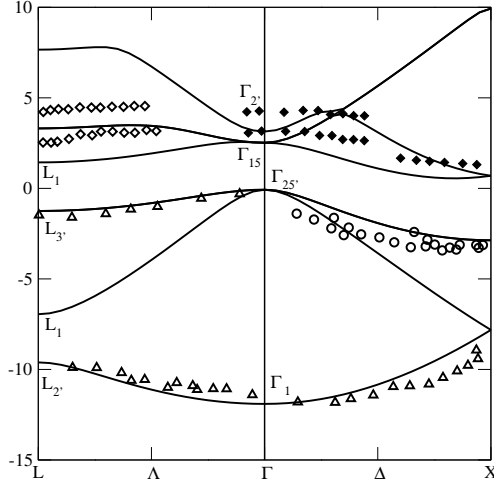


Abbildung II.1: Vergleich von Silizium DFT-LDA Bandstruktur mit experimentellen Daten; Diskrepanzen sind vor allem bei unbesetzten Bändern festzustellen (der höchste besetzte Zustand wurde auf Null normiert) Experiment [24].

dieser Vorgehensweise ergibt sich aus der Struktur der Kohn-Sham Gleichung, die vom Schrödingerschen Typ ist. Obwohl die relativen Werte der besetzten Zustände in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen, zeigt die Erfahrung, daß dies auf die unbesetzten Zustände und im besonderen auf die Bandlücke nicht mehr zutrifft, Bild II.1. In der Tat ist die Bandlücke (Gap) um über 50% gegenüber experimentellen Ergebnissen reduziert, wobei sogar halbleitende Systeme bekannt sind, deren Bandlücke vollständig verschwindet [25]. Dieses Problem ist keine inhärente Eigenschaft der Dichtefunktionaltheorie oder deren Lokaler-Dichte-Approximation, es liegt im Kohn-Sham-Formalismus selbst begründet [26, 27]. Diese prinzipielle Schwäche des Kohn-Sham-Formalismus beschränkt sich nicht nur auf die Energien der unbesetzten Zustände und damit auch auf die Beschreibung von Anregungsenergien, Vielteilchenefekte werden im Allgemeinen ebenfalls nicht korrekt berücksichtigt. Folgen wir Godby, Schlüter und Sham

[7] so ist das chemische Potential bei $T \rightarrow 0$ exakt durch den höchsten besetzten DFT-Eigenwert des N-Teilchen-Systems gegeben

$$\mu^N \equiv \frac{\partial E_{tot}^{(N)}}{\partial N} = E_{N,DFT}^{(N)}. \quad (\text{II-10})$$

Im Falle von Halbleitern oder Isolatoren ist die Bandlücke als Differenz von Ionisationspotential und Elektronenaffinität definiert

$$E_g \equiv \mu^{(N+1)} - \mu^{(N)} = E_{N+1,DFT}^{(N+1)} - E_{N,DFT}^{(N)}. \quad (\text{II-11})$$

Gewöhnlich wird als Bandlücke jedoch die Differenz zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten DFT-Eigenwert betrachtet

$$e_g = E_{N+1,DFT}^{(N)} - E_{N,DFT}^{(N)}, \quad (\text{II-12})$$

die aber nicht die wahre Quasiteilchenbandlücke E_g ist. Beide unterscheiden sich gerade durch die Änderung im Austausch-Korrelations-Potential bei Hinzunahme eines zusätzlichen Elektrons $N \rightarrow N+1$

$$\Delta_{XC} \equiv E_g - e_g = V_{XC}^{(N+1)}(\mathbf{r}) - V_{XC}^{(N)}(\mathbf{r}). \quad (\text{II-13})$$

Normalerweise löst man die Kohn-Sham Gleichung für eine gegebene Konfiguration nicht exakt, sondern in Lokaler-Dichte-Approximation. Die LDA-Bandlücke wird wegen der Vernachlässigung der Nichtlokalität vom exakten DFT-Ergebnis abweichen, darüberhinaus aber auch den Fehler Δ_{XC} enthalten. Wäre der Fehler Δ_{XC} nur hinreichend klein, so könnte man durch Erweiterung der LDA

um nichtlokale Korrekturen ausreichend gute Bandlücken und Anregungsenergien erhalten. Es zeigt sich aber, daß, abhängig vom Material, der Fehler des Austausch-Korrelations-Potentials Δ_{XC} für etwa 80% der gesamten Abweichung verantwortlich ist. Der Unterschied zwischen exakter DFT und DFT-LDA ist eher gering [7]. Eine Möglichkeit das Problem der Bandlücke zu beheben wird der im nächsten Abschnitt behandelte Quasiteilchen-Formalismus bieten.

II.2 Greensfunktion und Quasiteilchen-Formalismus

Der Kohn-Sham Formalismus ist eine äußerst erfolgreiche Methode um Grundzustandseigenschaften von zahlreichen Materialtypen wie Halbleiter, Metalle, Isolatoren, Cluster oder auch Moleküle *ab initio* zu berechnen. Dennoch, wie schon oben erwähnt, Eigenschaften die über den Einteilchencharakter hinausgehen, werden nur unzulänglich beschrieben.

Ein reales Teilchen, Elektron oder Loch, in einem realen wechselwirkendem System beeinflusst, gleichsam stört seine nähere Umgebung, deren Antwort auf eine solche Störung natürlich eine Abschirmung durch die umgebenden Teilchen ist. Das Teilchen und die es umgebende Ladungswolke können daher nicht getrennt voneinander betrachtet werden, der mit *einem* Teilchen assoziierte Charakter geht verloren, man spricht deshalb besser von einem *Quasiteilchen*. In der Tat verändert die Abschirmung entsprechende Eigenschaften wie effektive Masse und führt auf endliche Lebenszeiten. Eine Methode zur Beschreibung von Quasiteilchen ist der Formalismus der Greensfunktion [4, 28], der im Folgenden kurz skizziert werden soll. Die Einteilchen-Greensfunktion beschreibt dabei die Bewegung eines Quasiteilchens und enthält darüberhinaus Informationen über dessen Lebenszeit und Grundzustandsenergie. Zweiteilchen-Greensfunktionen enthalten neben der gemeinsamen Zweiteilchenbewegung, entsprechenden Lebenszeiten und Zweiteilchenanregungen ebenso implizit alle Informationen der entsprechenden Einteilchen-Greensfunktionen und deren Korrelationen wie etwa die Coulomb-Wechselwirkung. Dies läßt sich auf beliebige Ordnungen von Greensfunktionen ausdehnen.

Ist $|\Psi_N\rangle$ normierter Heisenberg-Grundzustandsvektor des interaktiven N-Elektronensystems, so erfüllt dieser eine Schrödinger Gleichung $H|\Psi_N\rangle = E|\Psi_N\rangle$ mit H als Vielteilchenhamiltonian und E als Grundzustandsenergie³ des N-Elektronensystems. Die Auszeichnung eines einzelnen Zustands $|\Psi_N\rangle$ in einem N-Elektronen System ist allerdings nicht sehr sinnvoll. Besser zu betrachten ist der statistische Erwartungswert der für beliebige Operatoren Q

$$\langle Q \rangle = Tr(\rho Q) \quad (\text{II-14})$$

definiert ist, wobei ρ die Dichtematrix des vorliegenden statistischen Ensembles der Teilchen ist. Betrachten man hinreichend kleine Systeme, die sich im Wärmebad ihrer Umwelt befinden und an ein Teilchenreservoir mit dem chemischen Potential μ angekoppelt sind, so findet man im großkanonischen Ensemble als zugehörige Dichtematrix

$$\rho = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Tr(e^{-\beta(H-\mu N)})}, \text{ mit } \beta = \frac{1}{kT} \quad (\text{II-15})$$

und N als Teilchenzahloperator. Mit dieser Erwartungswertbildung ist die Einteilchen-Greensfunktion als

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') &= i\hbar \langle \Psi_N | \psi^+(\mathbf{x}') e^{i(H-E_N)(t-t')} \psi(\mathbf{x}) | \Psi_N \rangle \Theta(t - t') \\ &\quad - i\hbar \langle \Psi_N | \psi(\mathbf{x}) e^{-i(H-E_N)(t-t')} \psi^+(\mathbf{x}') | \Psi_N \rangle \Theta(t' - t) \\ &= -i\hbar \langle \Psi_N | T[\psi(\mathbf{x}, t) \psi^+(\mathbf{x}', t')] | \Psi_N \rangle \end{aligned} \quad (\text{II-16})$$

definiert. Für $t > t'$ beschreibt die Greensfunktion die Propagation eines Elektrons von (\mathbf{x}', t') nach (\mathbf{x}, t) vor dem Hintergrund des N-Teilchensystems mit allen seinen Wechselwirkungen, für $t < t'$ die

³diese Gleichung gilt ebenso für Anregungsenergien, wir beschränken uns aber auf den Grundzustand

entsprechende Propagation eines Loches (Fehlelektron). Der Wick'sche Zeitordnungsoperator T [29] ermöglicht die Zusammenfassung beider Propagatoren zu einer Funktion. Die in den Heisenbergschen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\psi^+(\mathbf{x}, t)$, $\psi(\mathbf{x}, t)$ verwendete Koordinate ist Abkürzung für sowohl Orts- als auch Spinkoordinate $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, \sigma)$. Aus der Bewegungsgleichung der Heisenbergschen Feldoperatoren

$$i\hbar \frac{\delta\psi(\mathbf{x}, t)}{\delta t} = [\psi(\mathbf{x}, t), H], \quad (\text{II-17})$$

sowie der Definition der Greensfunktion

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') = \delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\delta(t, t') - i\langle \Psi_N | T \left[\frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) \psi^+(\mathbf{x}', t') \right] | \Psi_N \rangle, \quad (\text{II-18})$$

folgt deren Bewegungsgleichung

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{x}} - V_{ion}(\mathbf{x}) - V_H(\mathbf{x}) \right] G(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') + \frac{i}{\hbar} \int d\mathbf{x}'' v(\mathbf{x}, \mathbf{x}'') \langle \Psi_N | T [\psi^+(\mathbf{x}'', t) \psi(\mathbf{x}'', t) \psi(\mathbf{x}, t) \psi^+(\mathbf{x}', t')] | \Psi_N \rangle = \delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\delta(t, t') \quad (\text{II-19})$$

mit $v(\mathbf{x}, \mathbf{x}'')$ als Coulomb-Wechselwirkung. Der Term mit den vier Feldoperatoren enthält die Zweiteilchen-Greensfunktion und beschreibt dementsprechend die Zweiteilchenkorrelationen des Systems. Führt man auf diese Weise fort, so kann man sukzessive kompliziertere Vielteilchenkorrelationen generieren. Diese im Prinzip unendlich fortgesetzte Gleichungshierarchie kann durch die Einführung geeigneter Entkopplungen gelöst werden. Üblicherweise wird in der Literatur aber durch die Einführung der Selbstenergie Σ ein gekoppeltes nichtlineares Gleichungssystem erzeugt, welches zur Lösung der Bewegungsgleichung der Greensfunktion herangezogen wird [4, 6]. Wir bemerken hier nur kurz, daß die Selbstenergie wesentlich zur Berechnung von Quasiteilchenenergien und damit auch Anregungsenergien ist, während das nichtlineare Gleichungssystem die Basis zur Bestimmung von Vielteilcheneffekten ist. Beides wird ausführlich weiter unten diskutiert werden.

II.2.1 Hedin's fundamentales Gleichungssystem

Die oben angegebene Erwartungswertbildung ist für endliche Temperaturen definiert. Häufig wird in der Literatur aber von vornherein der Limes $T \rightarrow 0$ angenommen. Dies führt bei der Fouriertransformation der Greensfunktion vom Zeit- in den Frequenzraum zur Notwendigkeit der Einführung scheinbar willkürlicher, infinitesimaler komplexer Konvergenzfaktoren. Bei endlichen Temperaturen tritt dieses Problem so nicht auf, dies erkaufte man sich allerdings mit der Benutzung von imaginären Zeiten in der Greensfunktion [30]. In den so gefundenen Greensfunktionen spielen Zeit- und Temperaturabhängigkeit praktisch die selbe Rolle. Aufgrund der größeren Allgemeinheit werden für diese Arbeit nur solche thermodynamischen Greensfunktionen verwendet. Ohne Beweis gilt

$$G(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') = -e^{\beta\mu} G(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t' - i\hbar\beta) = \frac{i}{\hbar\beta} \sum_n G(\mathbf{x}\mathbf{x}', z_n) e^{-iz_n(t-t')} \quad (\text{II-20})$$

$$G(\mathbf{x}\mathbf{x}', z_n) = \int_0^{-i\hbar\beta} dt G(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') e^{iz_n(t-t')}, \quad (\text{II-21})$$

mit der Fermi-Funktion

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} + 1} = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_n \frac{1}{z_n - \omega} + \frac{1}{2} \quad (\text{II-22})$$

und als deren Polstellen die Matsubara-Frequenzen

$$\hbar z_n = \mu + \frac{i\pi n}{\beta} \quad (n = \pm 1, \pm 3, \dots). \quad (\text{II-23})$$

Führen wir der bequemereren Schreibweise wegen folgende Abkürzungen ein

$$(1) = (\mathbf{x}_1, t_1), \quad (1^+) = (\mathbf{x}_1, t_1 - i\varepsilon), \quad v(12) = v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\delta(t_1 - t_2) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\delta_{s_1 s_2}\delta(t_1 - t_2),$$

so läßt sich die Bewegungsgleichung der Greensfunktion (II–19) in folgende einfache Gestalt

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - V_{ion}(\mathbf{x}) - V_H(\mathbf{x}) \right] G(11') + i\hbar \int d2 v(12) G(12, 1'2^+) = \delta(1 - 1') \quad (\text{II–24})$$

bringen. Definieren wir die Selbstenergie als vermittelnde Relation zwischen Ein- und Zweiteilchen Greensfunktion

$$\int d2 \Sigma(12) G(21') = -i\hbar \int d2 v(1 - 2) G(12, 1'2^+), \quad (\text{II–25})$$

so ergibt sich als endgültige Bewegungsgleichung für die Greensfunktion

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - V_{ion}(\mathbf{x}) - V_H(\mathbf{x}) \right] G(11') - \int d2 \Sigma(12) G(21') = \delta(1 - 1'). \quad (\text{II–26})$$

Die Bestimmung der Selbstenergie Σ muß selbstkonsistent mit der Bestimmung der Greensfunktion erfolgen. Im Allgemeinen ist Σ kein hermitescher Operator mehr, d.h. dessen Eigenwerte sind komplexwertig, demnach wird auch die zeitabhängige Greensfunktion kein Ensemble ungedämpfter Quasiteilchen mehr sein. Dies bedeutet, daß die mit den Polen der Greensfunktion verknüpften Anregungen eine endliche Lebensdauer besitzen $i\alpha \sim 1/\tau$ und zerfallen können. Derartige Zerfallsprozesse werden wir aber nicht betrachten, insbesondere treten sie in den hier verwendeten Näherungen für die Selbstenergie ohnehin nicht auf. Für die praktische Berechnung der Selbstenergie wird an dieser Stelle immer noch die unbekannte Zweiteilchen Greensfunktion benötigt, dessen explizite Bestimmung aber gerade vermieden werden sollte. Eine Umgehung dieses Problems und guter Ausgangspunkt für die Berechnung der Selbstenergie ist jedoch das von Hedin eingeführte System [5] gekoppelter Integro-Differentialgleichungen

$$\Sigma(12) = i\hbar \int W(1^+3) G(14) \Gamma(42; 3) d(34) \quad (\text{II–27})$$

$$W(12) = v(12) + \int W(13) P(34) v(42) d(34) \quad (\text{II–28})$$

$$P(12) = -i\hbar \int G(23) G(42) \Gamma(34; 1) d(34) \quad (\text{II–29})$$

$$\Gamma(12; 3) = \delta(12)\delta(13) + \int \frac{\delta \Sigma(12)}{\delta G(45)} G(46) G(75) \Gamma(67; 3) d(4567). \quad (\text{II–30})$$

Neben dem reinen Coulomb-Potential $v(12)$ wird das abgeschirmte Coulomb-Potential $W(12)$ benutzt [31]. Die Bezeichnung "Abgeschirmtes Coulomb-Potential" wird verständlich durch Verwendung der inversen dielektrischen Funktion ε^{-1}

$$W(12) = \int v(13) \varepsilon^{-1}(32) d(3). \quad (\text{II–31})$$

$W(12)$ beschreibt im wesentlichen das Potential am Punkt 1 durch eine Ladung am Punkt 2 unter Berücksichtigung der Polarisierung der Elektronen. Demnach repräsentiert W die effektive Wechselwirkung zweier Elektronen die aufgrund der Abschirmung ε^{-1} , zumindest in Kristallen, deutlich schwächer ist als die reine Coulomb-Wechselwirkung. Neben der Polarisierung P deren Relation zur dielektrischen Funktion⁴ aus (II–31) und (II–28) abgelesen werden kann

$$\varepsilon(12) = \delta(12) - \int P(32) v(13) d(3), \quad (\text{II–32})$$

wurde die Vertex-Funktion Γ eingeführt, die das Gleichungssystem vervollständigt.

⁴Hier ausdrücklich nur die mikroskopische Polarisierung und mikroskopische dielektrische Funktion.

II.2.2 GW-Approximation

Ein möglicher Ansatz zur Behandlung der Selbstenergie ist nach Hedin die Entwicklung nach dem abgeschirmten Coulomb-Potential. Beginnend mit der Vernachlässigung von Vertexkorrekturen und damit ausgehend von der Hartree-Approximation mit $\Sigma = 0$ erhält man für Vertexfunktion und Polarisationsfunktion

$$\Gamma(12; 3) = \delta(12)\delta(13) \quad (\text{II-33})$$

$$P(12) = -i\hbar G(12)G(21), \quad (\text{II-34})$$

sowie im darauffolgenden Schritt die *GW*-Approximation der Selbstenergie

$$\Sigma^{GW}(12) = i\hbar G(12)W(1^+2) \quad (\text{II-35})$$

in erster Ordnung von W selbst. Die Iteration kann beliebig fortgesetzt werden, $\Sigma = GW - GWGW + \dots$, wird aber im Allgemeinen nach dem ersten Entwicklungsglied abgebrochen. Die Konvergenz dieser Entwicklung nach dem ersten Glied sollte aufgrund der beträchtlichen Abschirmung im Halbleiter $\varepsilon \sim 10$ und $W \sim \varepsilon^{-1}v$ unproblematisch sein. Die Vernachlässigung von Vertexkorrekturen $\Gamma = \delta\delta$ führt auf eine Polarisationsfunktion in RPA-Näherung (früher Random-Phase-Approximation, besser Näherung unabhängiger Teilchen) die damit genau genommen ein wechselwirkungsfreies Elektron-Loch Paar beschreibt. Mit der Polarisationsfunktion in RPA erhält man ebenso das abgeschirmte Coulomb-Potential (II-28) in der Näherung unabhängiger Teilchen. Es zeigt sich allerdings, daß das abgeschirmte Coulomb-Potential in RPA bei der Berechnung der Selbstenergie ausreichend gute Ergebnisse liefert; die Unterdrückung des Index erscheint also gerechtfertigt.

Die Selbstenergie in *GW*-Approximation hängt explizit von G und W ab, welche aber wiederum implizit von Σ abhängen. Damit die Konvergenz der Selbstenergie schon nach dem ersten Entwicklungsglied gesichert ist, ist die Wahl eines hinreichend guten Startpunkts notwendig, den wir in den Kohn-Sham-Wellenfunktionen und Energien finden. In der Tat zeigt sich, daß Kohn-Sham- und Quasiteilchen-Wellenfunktionen für viele Systeme quasi identisch sind [6]

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \approx 0.99\psi_{n\mathbf{k}}^{QP}(\mathbf{x}). \quad (\text{II-36})$$

Aufgrund dessen ist es möglich die Greensfunktion und damit in Beziehung stehende Größen mit Hilfe der Kohn-Sham-Wellenfunktion zu berechnen

$$G^{QP}(\mathbf{x}\mathbf{x}', z_n) \cong \sum_{v\mathbf{k}} \frac{\psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x})\psi_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}')}{\hbar z_n - \varepsilon_v^{QP}(\mathbf{k})}. \quad (\text{II-37})$$

Diese Lehmann-Darstellung der Greensfunktion ist gerechtfertigt unter der Annahme nur eines Quasiteilchenpeaks mit der spektralen Stärke 1 und damit der Vernachlässigung von Satellitenstrukturen in der Spektraldarstellung der Greensfunktion⁵. Die Quasiteilchenenergien $\varepsilon_{v\mathbf{k}}^{QP}$ erhält man nun in erster Ordnung Störungstheorie

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}}^{QP} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} + \delta_{nn'} \Delta_{nn'}(\mathbf{k}) \quad (\text{II-38})$$

$$\Delta_{nn'}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \Sigma(\varepsilon^{QP}) - V^{XC} | \psi_{n'\mathbf{k}} \rangle \quad (\text{II-39})$$

aus den Kohn-Sham-Energien $\varepsilon_{n\mathbf{k}}^{KS}$ plus der Selbstenergiedifferenz $\Delta_{nn'}(\mathbf{k})$. Aufgrund der Nichtdiagonalität der Selbstenergiedifferenz erhält man eigentlich ein unendlich gekoppeltes System von algebraischen Gleichungen für die Greensfunktion. Dieses System entkoppelt, wenn die Nichtdiagonalelemente vernachlässigbar sind, also

$$\Delta_{nn'}(\mathbf{k}) \approx 0 \quad (\text{II-40})$$

⁵Siehe auch Kapitel III und Kapitel VII

gilt. Mit Hilfe der Eigenvektoren A_n des Eigenwertproblems

$$\hat{O} = \delta_{nn'} \varepsilon_{n\mathbf{k}} + \Delta_{nn'}(\mathbf{k}), \quad \hat{O}A_n = \alpha_n A_n \quad (\text{II-41})$$

und der vollständigen Kohn-Sham-Wellenfunktionen lassen sich Quasiteilchenwellenfunktionen konstruieren

$$\psi_{n\mathbf{k}}^{QP}(\mathbf{x}) = \sum_{n'} A_{nn'} \psi_{n'\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{x}). \quad (\text{II-42})$$

Bei kleinen Nichtdiagonalelementen $\Delta_{nn'}(\mathbf{k}) \approx 0$ und damit diagonalen Eigenvektoren $A_{nn'} \approx \delta_{nn'}$, sind Quasiteilchenwellenfunktionen und Kohn-Sham-Wellenfunktionen praktisch gleich, womit wieder auf Gleichung (II-36) verwiesen werden kann. Die Annahme das der Kohn-Sham-Formalismus und die Methode der Greensfunktionen nahezu identische Wellenfunktionen liefern scheint gerechtfertigt, wenn Kristalle, bzw. ausgedehnte Systeme beschrieben werden, bei denen die Anregung eines Teilchens nur begrenzte Auswirkungen auf das Ensemble aller Teilchen hat. Anders mag der Fall bei kleinen, bzw. stark lokalisierten Systemen stehen. Eine genauere Betrachtung der Selbstenergie und Quasiteilchenkorrekturen wird in späteren Kapiteln noch erfolgen.

II.3 Optische Anregungen und Zweiteilchen-Problem

Mit Hilfe des Quasiteilchenformalismus und dessen Anwendung auf die Kohn-Sham Energien kann das Problem der Bandlücke für zahlreiche System behoben werden. Interessanterweise werden optische Spektren dagegen nur wenig besser als im reinen Kohn-Sham Formalismus beschrieben, mitunter verschlechtert sich die Übereinstimmung mit dem Experiment beträchtlich; vergl. Kapitel V Der Grund für diese Unzulänglichkeit ist nach wie vor das Beharren auf einem *Einteilchen*-Quasiteilchen Bild, beim lediglichen Anwenden der Energiekorrekturen auf die Kohn-Sham Energien. Durch optische Absorption werden hingegen Elektronen aus Valenzbändern in Leitungsbänder angeregt, wobei Löcher, gleichsam Fehlelektronen, im Valenzband zurückbleiben. Die so entstehenden Elektron-Loch Paare, bzw. Exzitonen, interagieren mittels (abgeschirmter) Coulombwechselwirkung. Als Konsequenz dieser Wechselwirkung tritt Absorption schon innerhalb der Bandlücke auf, zusätzlich ändern sich die Oszillatorstärken der Absorptionsübergänge was sich im spektralen Verhalten niederschlägt. Eine quantitativ erfolgreiche Theorie darf aus diesem Grund nicht im Einteilchenbild verharren, sondern muß ebenso Vielteilcheneffekte und deren Wechselwirkungen beinhalten. In diesem Abschnitt wird daher nicht nur die dielektrische Funktion unabhängiger Teilchen abgeleitet, wir werden ebenso ausführlich auf Exzitonische- und Lokalfeld-Effekte zu sprechen kommen.

II.3.1 Makroskopische dielektrische Funktion

Die optischen Eigenschaften eines Kristalls oder Festkörpers allgemein werden durch seine dielektrischen Eigenschaften bestimmt. Im Falle linearer Response, auf die wir uns ausschließlich beschränken, wird ein externes Potential $V_{ext}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)$ im Kristall abgeschirmt werden

$$V_{tot}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega) = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega) V_{ext}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega), \quad (\text{II-43})$$

mit Wellenvektor \mathbf{q} , Frequenz ω und schon eingeführter inverser dielektrischer Funktion ε^{-1} . Der reziproke Gittervektor \mathbf{G}' wird im allgemeinen verschieden von dem der Störung \mathbf{G} sein. Als Konsequenz ist die makroskopische dielektrische Funktion, die die makroskopische Response auf eine makroskopische Störung mißt, im optischen Limes nach Adler [32] und Wiser [33] durch

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = \hat{\mathbf{q}} \hat{\varepsilon}_M(\omega) \hat{\mathbf{q}} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega)} \Big|_{\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0} \quad (\text{II-44})$$

gegeben. Eigentlich ist die makroskopische dielektrische Funktion ein Tensor $\hat{\epsilon}(\omega)$ mit longitudinalen und transversalen dielektrischen Komponenten. Für den Fall kubischer Kristalle wurde aber gezeigt [32], das beide Komponenten äquivalent sind, die dielektrische Funktion somit zum richtungsunabhängigen Skalar entartet. Auch im Fall von nichtkubischen Systemen gilt entlang der Hauptachsen des Kristalls die Äquivalenz zwischen transversaler und longitudinaler dielektrischer Funktion [34]. In solch einem Fall entartet die dielektrische Funktion in 3 unabhängige skalare Komponenten $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$. Es genügt daher bei Beschränkung auf solche Systeme eine Betrachtung der longitudinalen dielektrischen Funktion, auf die wir uns im folgenden ausschließlich beziehen werden. Aus der mikroskopischen dielektrischen Funktion erhält man durch zweifache Inversion die makroskopische dielektrische Funktion. Die Mitnahme der Nichtdiagonalelemente bei Inversion der dielektrischen Funktion entspricht dabei der Berücksichtigung von Lokalfeldeffekten. Darunter versteht man nicht-lokale Beiträge zur dielektrischen Funktion aufgrund von nichtlokaler Polarisation im Kristall, oder anders ausgedrückt, Richtungsabweichung und Schwächung der mikroskopischen elektrischen Felder von den entsprechenden makroskopischen Feldern. Lokalfeldeffekte wurden häufig als wesentliche Vielteilcheneffekte vermutet, in den Systemen die wir untersucht haben, haben sie aber nur begrenzten Einfluß auf optische Spektren. Im allgemeinen reduzieren die Lokalfeldeffekte die dielektrische Konstante um etwa 15%, die spektralen Eigenschaften hingegen bleiben, abgesehen von einer geringen Blauverschiebung des Spektrums um vielleicht 0.1...0.2 eV, unverändert. Vernachlässigen wir zunächst Lokalfeldeffekte so kann die makroskopische dielektrischen Funktion mit der mikroskopischen dielektrischen Funktion (II–32) identifiziert werden

$$\epsilon_M(\omega) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \epsilon(\mathbf{q}, \omega) \Big|_{\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0} = 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} [v(\mathbf{q})P(\mathbf{q}, \omega)]. \quad (\text{II-45})$$

II.3.2 Bethe-Salpeter-Gleichung: Exzitonen

Die dielektrische Funktion (II–45) läßt sich über die Polarisationsfunktion (II–29) und damit über Hedins Gleichungssystem auf die Greensfunktion zurückführen. Tatsächlich ist die Polarisationsfunktion aber keine Zweipunktfunktion wie oben angegeben, sondern Vierpunktfunktion wie man bei genauerer Inspektion von Hedin's Gleichungssystem feststellt. Der Einfachheit wegen werden zumindest in der Näherung unabhängiger Teilchen die dort redundanten Indizes unterdrückt. Analog zur obigen Vorgehensweise für die Selbstenergie, findet man für die Vierpunkt-Polarisationsfunktion sofort in Random-Phase-Approximation

$$P(12) \equiv P(11^+, 22^+) = -i\hbar G(12)G(21), \quad (\text{II-46})$$

im ersten Iterationsschritt. Benutzt man die Definition der Vertexfunktion (II–30) in der Polarisationsfunktion (II–29) selbst, so erhält man eine Bethe-Salpeter-Gleichung für die Polarisation

$$P(11^+, 22^+) = -i\hbar G(12)G(21) - \frac{1}{i\hbar} \int d(3456) G(13)G(41^+) \frac{\delta \Sigma(34)}{G(56)} P(56, 22^+). \quad (\text{II-47})$$

Die Polarisationsfunktion enthält damit neben dem Anteil der die Einteilchenanregung beschreibt $\sim GG$ auch einen Vielteilchenbeitrag $\sim GG\delta\Sigma/\delta GP$. Mit der Variation der Selbstenergie in GW-Approximation zerfällt der Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung

$$\frac{\delta \Sigma(34)}{G(56)} = i\hbar \delta(3-5)\delta(4-6)W(3^+4) + i\hbar G(34) \frac{\delta W(3^+4)}{G(56)} \quad (\text{II-48})$$

in zwei Anteile. Der erste Term beinhaltet die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch, während der zweite die Änderung der Abschirmung durch die Anregung des Elektron-Loch-Paares beschreibt. Es wird nun argumentiert, daß der zweite Term hinreichend klein ist und vernachlässigt werden kann [12]. Leider scheint es so zu sein, daß für den Ausdruck $\delta W/\delta G$

keine analytische Form in der Literatur existiert, wir geben deshalb eine Ableitung im Anhang A an; hier nur das Resultat

$$G(34)\frac{\delta W(43^+)}{\delta G(56)} = i\hbar G(34)G(6^-5^+)(W(53^+)W(46^-) + W(63^+)W(45)). \quad (\text{II-49})$$

Anhand dieses Ausdruckes kann man leicht feststellen, daß dessen Vernachlässigung als Beitrag zweiter Ordnung in W im Falle von Festkörpern mit großer Abschirmung gerechtfertigt ist [30], folgt man der Argumentation aus II.2.2. Aber auch im Falle von Molekülen mit nahezu verschwindender Abschirmung scheint die Vernachlässigung gerechtfertigt, wenn man bedenkt, daß Quasiteilcheneffekte und Vielteilcheneffekte sich nahezu negieren und damit eine quasi konstante Abschirmung vorhanden ist, W also nur schwach variiert. Im übrigen zeigen wir im Anhang A numerisch, daß dieser Anteil in der Tat vernachlässigt werden kann. Die Bethe-Salpeter-Gleichung der Polarisation in GW -Näherung, die nun auch Vielteilcheneffekte enthält, nimmt damit folgende Gestalt an

$$P(11^+, 22^+) = G(12^+)G(21^+) - \int d(34)G(13)G(41^+)W(3^+4)P(34, 22^+). \quad (\text{II-50})$$

Die numerische Berechnung von optischen Spektren ist nun klar vorgegeben. Mit der entsprechenden räumlichen und zeitlichen Fouriertransformation der Polarisationsfunktion und dem optischen Grenzübergang verschwindender Photonenwellenvektoren $\mathbf{q} \rightarrow 0$ in Gleichung (II-45) erhält man die makroskopische dielektrische Funktion *ohne* Lokalfeldeffekte. Die Berücksichtigung von Lokalfeldeffekten ist im Prinzip ebenfalls möglich. Allerdings ist die Inversion der dielektrischen Funktion (II-45) für *alle* Frequenzen ω äußerst aufwendig und bestenfalls bei kleinen Systemen praktikabel.

II.3.3 Berücksichtigung der Lokalfeldeffekte

Eine weitaus einfachere Möglichkeit Lokalfeldeffekte zu berücksichtigen, als die bloße Inversion der dielektrischen Funktion, wurde bereits von Albrecht *et. al.* [10] eingeführt. Eigentlich brauchen wir nur das $\mathbf{G}, \mathbf{G}' = 0$ Element der Matrix $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q})$ zu kennen, eine Reduzierung des Problems scheint deshalb möglich. Für eine Matrix der Form

$$M = \begin{pmatrix} m_{00} & \mathbf{m}_1^T \\ \mathbf{m}_2 & m \end{pmatrix}$$

mit m_{00} als c-Zahl findet man als Inverse

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & m^{-1} \end{pmatrix} + \frac{1}{m_{00} - \mathbf{m}_1^T m^{-1} \mathbf{m}_2} \begin{pmatrix} 1 & -\mathbf{m}_1^T m^{-1} \\ -m^{-1} \mathbf{m}_2 & m^{-1} \mathbf{m}_2 \mathbf{m}_1^T m^{-1} \end{pmatrix}. \quad (\text{II-51})$$

Dies läßt sich auf die makroskopische dielektrische Funktion (II-44) anwenden $\varepsilon_M = 1/\varepsilon_{00}^{-1}$ die damit in zwei Anteile zerfällt

$$\varepsilon_M(\omega) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \left[\varepsilon_{00}(\mathbf{q}, \omega) - \varepsilon_1^T(\mathbf{q}, \omega) \tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega) \right]. \quad (\text{II-52})$$

Die Komponenten dieser Darstellung sind mit den entsprechenden Fouriertransformierten von Gleichung (II-32), $\varepsilon = 1 - vP$, zu

$$\varepsilon_{00}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - v_0(\mathbf{q})P_{00}(\mathbf{q}, \omega), \quad (\text{II-53})$$

$$\left[\varepsilon_1^T(\mathbf{q}, \omega) \right]_{\mathbf{G}} = v_0(\mathbf{q})P_{0\mathbf{G}}(\mathbf{q}, \omega), \quad \mathbf{G} \neq 0 \quad (\text{II-54})$$

$$\left[\varepsilon_2^T(\mathbf{q}, \omega) \right]_{\mathbf{G}'} = v_{\mathbf{G}'}(\mathbf{q})P_{\mathbf{G}'0}(\mathbf{q}, \omega), \quad \mathbf{G}' \neq 0 \quad (\text{II-55})$$

$$\left[\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \right]_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = v_{\mathbf{G}}(\mathbf{q})P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega), \quad \mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0 \quad (\text{II-56})$$

gegeben, womit wir für die makroskopische dielektrische Funktion

$$\varepsilon_M(\omega) = 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} v_0(\mathbf{q}) P_{00}(\mathbf{q}, \omega) - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}' \neq 0} v_0(\mathbf{q}) P_{0\mathbf{G}}(\mathbf{q}, \omega) \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) v_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{II-57})$$

erhalten. Um diese Gleichung weiter zu vereinfachen, führen wir eine neue dielektrische Funktion ein

$$\bar{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \equiv \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \bar{v}_{\mathbf{G}} P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{II-58})$$

mit

$$\bar{v}_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) \equiv \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{G} = 0 \\ v_{\mathbf{G}}(\mathbf{q}) & \text{für } \mathbf{G} \neq 0 \end{cases}, \quad (\text{II-59})$$

die die Ausdehnung der Summation auf alle \mathbf{G} -Vektoren gestattet. Die makroskopische dielektrische Funktion läßt sich damit einfach als

$$\varepsilon_M(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} v_0(\mathbf{q}) \bar{P}_{00}(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{II-60})$$

schreiben, wobei wir die makroskopische Polarisationsfunktion als

$$\bar{P}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \equiv P_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) + \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} P_{\mathbf{G}, \mathbf{K}}(\mathbf{q}, \omega) \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \bar{v}_{\mathbf{K}'}(\mathbf{q}) P_{\mathbf{K}', \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{II-61})$$

definieren. In Matrixschreibweise ergibt sich nun folgende einfache Gestalt

$$\bar{P} = P + P \bar{\varepsilon}^{-1} \bar{v} P, \quad (\text{II-62})$$

die wir noch mit $\bar{\varepsilon}^{-1} = (1 - \bar{v} P)^{-1}$ umschreiben können

$$\bar{P} = (P^{-1} - \bar{v})^{-1}. \quad (\text{II-63})$$

Für die entsprechende Fouriertransformierte Bethe-Salpeter-Gleichung der Polarisationsfunktion (II-50) können wir ebenfalls eine Matrixschreibweise verwenden

$$P = GG - GGWP \quad (\text{II-64})$$

oder für unsere Zwecke besser

$$P^{-1} = (1 + GGW)(GG)^{-1}. \quad (\text{II-65})$$

Verwenden wir dies nun für die makroskopische Polarisationsfunktion (II-62) so finden wir

$$\bar{P} = ((GG)^{-1} + W - \bar{v})^{-1} = [1 + GG(W - \bar{v})]^{-1} GG. \quad (\text{II-66})$$

Umgeschrieben wird daraus eine Bethe-Salpeter-Gleichung für die makroskopische Polarisationsfunktion in formaler Matrixschreibweise

$$\bar{P} = GG - GG(W - \bar{v})\bar{P}, \quad (\text{II-67})$$

die in ihrer Struktur identisch ist zur Bethe-Salpeter-Gleichung (II-50) der (mikroskopischen) Polarisationsfunktion. Die weitere Vorgehensweise ist damit klar vorgegeben. Anstatt die mikroskopische dielektrische Funktion aus der mikroskopischen Polarisationsfunktion zu berechnen und daraus die makroskopische dielektrische Funktion zu bestimmen, können wir die makroskopische dielektrische Funktion (II-45) unter Einbeziehung von Vielteilchen- und Lokalfeldeffekten direkt berechnen, wenn der Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung (II-50) durch $W \rightarrow \Xi = W - \bar{v}$ ersetzt wird [35]. Die zu betrachtende Polarisationsfunktion hat damit als resultierende Bethe-Salpeter-Gleichung

$$P(11^+, 22^+) = G(12^+)G(21^+) - \int d(3456)G(13)G(41^+)\Xi(3456)P(34, 22^+), \quad (\text{II-68})$$

mit dem Kern

$$\Xi(3456) = \delta(3-5)\delta(4-6)W(3^+4) - \delta(3-4)\delta(6^- - 5)\bar{v}(35) \quad (\text{II-69})$$

wobei wir wieder auf die ursprüngliche Form der Darstellung verallgemeinert haben.

III Approximationen

Die Berechnung von Anregungseigenschaften, basierend auf einer vorherigen Dichte-Funktionalrechnung, ist nicht trivial und äußerst aufwendig. In der Tat müssen für die Selbstenergie neben der schon verwendeten GW-Approximation weitere Näherungen gefunden werden. Ebenso trifft dies auf die makroskopische dielektrische Funktion zu, die die optischen Anregungen des Systems beschreibt. Hierfür werden wir neben der Berücksichtigung von Lokalfeldeffekten insbesondere auf exzitonische Effekte eingehen. Auch die mikroskopische dielektrische Funktion, die die Abschirmung des Systems gegenüber Feldern auf mikroskopischer Skala beschreibt, muß in geeigneter Weise genähert werden. Sie determiniert über die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung sowohl Selbstenergie, als auch makroskopische dielektrische Funktion selbst. Wir werden daher in diesem Kapitel die tatsächlich verwendeten Formen und Näherungen der genannten Größen betrachten.

III.1 Die dielektrische Funktion

Die dielektrische Funktion ist eine der zentralen Größen der Theorie der Anregungseigenschaften im Formalismus der Greensfunktionen. Sie erlaubt einerseits die Beschreibung von experimentell zugänglichen Größen wie Reflektivität, Reflexions-Anisotropie oder auch Brechungsindex. Andererseits beschreibt sie die intrinsischen Abschirmungseigenschaften des Systems bezüglich elektrostatischer Störungen wie etwa Überschußladungen und damit die Dynamik des „Elektronengases“. Wir werden daher die dielektrische Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen betrachten, die für die Beschreibung der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung und den damit verbundenen Größen ausreichend ist. Für die Beschreibung von optischen Anregungen benötigen wir die dielektrischen Funktion im optischen Limes. Die Näherung unabhängiger Teilchen ist geeignet um, qualitative Aussagen zu treffen. Für eine korrekte quantitative Beschreibung ist darüberhinaus die Einbeziehung von Lokalfeld- und Vielteilcheneffekten notwendig.

III.1.1 Bloch-Fouriertransformation der dielektrischen Funktion

Die Berechnung der Größen des fundamentalen Gleichungssystems (II–27,ff.) erfolgt nach ihrer Definition im Orts- und Zeitraum. Solch eine Berechnung ist naturgemäß sehr aufwendig, da im allgemeinen über unendlich große Intervalle integriert werden muß. Da wir ohnehin an spektralen Eigenschaften des Systems interessiert sind, ist eine Transformation vom Zeit- in den Frequenzraum angebracht, in dem nur noch endliche Intervalle von Interesse sind. Weiterhin können wir aber auch die generellen Eigenschaften translationsinvarianter Systeme ausnutzen, um die Größe des zu betrachtenden Ortsraumes auf eine Einheitszelle zu reduzieren. Die Transformation in den reziproken Raum ermöglicht eine Betrachtung aller Größen als Tensoren erster und zweiter Stufe und damit die Ersetzung von Integralen durch Summen.

In translationsinvarianten Systemen gilt für alle Zweiteilchenfunktionen

$$\varepsilon(\mathbf{x}\mathbf{x}') = \varepsilon(\mathbf{x} + \mathbf{R}, \mathbf{x}' + \mathbf{R}) \quad (\text{III-1})$$

mit \mathbf{R} als ein Vektor des entsprechenden Bravais-Gitters. Der Raum des reziproken Gitters wird durch Vektoren \mathbf{G} aufgespannt, die die Reziprozitätsbeziehung erfüllen

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi \cdot \text{ganze Zahl.} \quad (\text{III-2})$$

Ein beliebiger Punkt des reziproken Raumes wird durch die Vektoren $(\mathbf{q} + \mathbf{G})$ bestimmt, wobei \mathbf{q} ein Vektor der ersten Brillouin-Zone (BZ) ist. Die Gitterperiodizität erlaubt nun eine räumliche Fourier-

transformation einer beliebigen Funktion in der Form

$$\varepsilon(\mathbf{x}\mathbf{x}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} e^{i[(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{x}-(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{x}']} \varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'), \quad (\text{III-3})$$

wobei wir mögliche Zeit bzw. Frequenzabhängigkeiten zunächst fallenlassen, sowie deren Umkehrtransformation

$$\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{x}' e^{-i[(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{x}-(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{x}']} \varepsilon(\mathbf{x}\mathbf{x}'), \quad (\text{III-4})$$

mit Ω als Volumen des Systems, welches die Dimensionslosigkeit der Fouriertransformierten gewährleistet. Wir geben gleich die wichtigen Fouriertransformationen für die Coulomb-Wechselwirkung und die Delta-Funktion an, die damit lauten

$$v(\mathbf{x}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{x}} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}, \quad \text{und} \quad \delta(\mathbf{x}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{x}}. \quad (\text{III-5})$$

Weiterhin ist es oft von Vorteil eine Entwicklung nach den bekannten Kohn-Sham Wellenfunktionen vorzunehmen, die für beliebige Vierpunktfunktionen

$$P(\mathbf{x}_1\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2\mathbf{x}'_2) = \sum_{\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2} \psi_{\lambda_1}(\mathbf{x}_1) \psi_{\lambda'_1}^*(\mathbf{x}'_1) \psi_{\lambda_2}^*(\mathbf{x}_2) \psi_{\lambda'_2}(\mathbf{x}'_2) P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2) \quad (\text{III-6})$$

lautet. Für die Einteilchen-Greensfunktion gilt analog

$$G(x_1x'_1) = \sum_{\lambda_1\lambda'_1} \psi_{\lambda_1}(\mathbf{x}_1) \psi_{\lambda'_1}^*(\mathbf{x}'_1) G(\lambda_1\lambda'_1) \quad (\text{III-7})$$

mit dem Index $\lambda = \nu\mathbf{k}$ als Abkürzung für Band und k-Punkt. Benutzen wir ebenfalls die zeitliche Fouriertransformation

$$\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \tilde{z}_n) = \frac{1}{\Omega} \int_0^{-i\hbar\beta} dt e^{i\tilde{z}_n(t-t')} \varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; t - t'), \quad (\text{III-8})$$

mit $\tilde{z}_n = z_a - z_b$ als Differenz zweier Matsubara-Frequenzen, so finden wir für die dielektrische Funktion (II-32)

$$\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \tilde{z}_n) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - 2 \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} P(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \tilde{z}_n), \quad (\text{III-9})$$

wobei wir schon die Spinsummation vorgezogen haben. Für die Polarisationsfunktion können wir in Bloch-Fourierdarstellung schreiben

$$\begin{aligned} P(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \tilde{z}_n) &= \frac{1}{\Omega} \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 e^{-i[(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{x}_1-(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{x}_2]} P(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2\mathbf{x}_2; \tilde{z}_n) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2} B_{\lambda_1\lambda'_1}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\lambda_2\lambda'_2}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2; \tilde{z}_n), \end{aligned} \quad (\text{III-10})$$

bzw. deren Umkehrtransformation

$$P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2; \tilde{z}_n) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} B_{\lambda_1\lambda'_1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\lambda_2\lambda'_2}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}') P(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \tilde{z}_n) \quad (\text{III-11})$$

mit den Blochintegralen

$$B_{\lambda_1\lambda'_1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \int d^3\mathbf{x} \psi_{\lambda_1}^*(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{x}} \psi_{\lambda'_1}(\mathbf{x}). \quad (\text{III-12})$$

Die für die Blochintegrale relevanten Einteilchenzustände genügen der Bloch-Bedingung

$$\psi_{\lambda}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} u_{\lambda}(\mathbf{x}), \quad u_{\lambda}(\mathbf{x}) = u_{\lambda}(\mathbf{x} + \mathbf{R}), \quad (\text{III-13})$$

womit das Blochintegral nur noch über eine Elementarzelle

$$B_{\lambda_1\lambda'_1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) = \int_{\Omega_0} d^3\mathbf{x} u_{\lambda_1}^*(\mathbf{x}) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{k}_1+\mathbf{k}'_1+\mathbf{G})\mathbf{x}} u_{\lambda'_1}(\mathbf{x}), \quad (\text{III-14})$$

mit deren Volumen Ω_0 zu führen ist. Die dielektrische Funktion nimmt damit folgende Gestalt an

$$\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \tilde{z}_n) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \frac{2}{\Omega} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \sum_{\lambda_1\lambda'_1, \lambda'_2\lambda_2} B_{\lambda_1\lambda'_1}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\lambda_2\lambda'_2}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2; \tilde{z}_n), \quad (\text{III-15})$$

womit wir Sie vollständig auf Blochintegrale der Kohn-Sham Wellenfunktionen $B_{\lambda_1\lambda'_1}(\mathbf{q} + \mathbf{G})$ und die noch näher zu erläuternde Polarisationsfunktion $P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2; \tilde{z}_n)$ zurückgeführt haben. Dieses Ergebnis ist zunächst einmal unabhängig von der Art der verwendeten Polarisationsfunktion, womit auch die oben schon diskutierten Näherungen der makroskopischen dielektrischen Funktion mit und ohne Lokalfeld- und Vielteilcheneffekte als Grenzfälle eingeschlossen sind.

III.1.2 Dielektrische Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen

Beschränken wir uns zunächst auf eine Polarisationsfunktion in unabhängiger Quasiteilchen Näherung (II-46), so finden wir nach Vergleich von (III-6) und (III-7)

$$\begin{aligned} P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2; \tilde{z}_n) &= \frac{1}{\Omega} \int_0^{-i\hbar\beta} dt e^{iz_n(t-t')} P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2; t-t') \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_0^{-i\hbar\beta} dt e^{iz_n(t-t')} \sum_a e^{-iz_a(t-t')} G_{\lambda_1\lambda'_2}(z_a) \sum_b e^{iz_b(t-t')} G_{\lambda_2\lambda'_1}(z_b). \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_b G_{\lambda_1\lambda'_2}(\tilde{z}_n + z_b) G_{\lambda_2\lambda'_1}(z_b), \end{aligned} \quad (\text{III-16})$$

wobei wir gleich das Auftreten der Delta-Funktion ausgenutzt haben. Die nun noch benötigte Lehmann-Darstellung (II-37) der Bloch-Fouriertransformierten Greensfunktion nehmen wir von vornherein in banddiagonaler Näherung¹. Mit solcher Greensfunktion

$$G_{\lambda_1\lambda_1}(z_b) = \frac{1}{\hbar z_b - \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}} \quad (\text{III-17})$$

und der schon eingeführten Fermi-Funktion (II-22)

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega-\mu)} + 1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\hbar\beta} \sum_n \frac{1}{z_n - \omega}, \quad (\text{III-18})$$

finden wir für die Polarisationsfunktion

$$P(\lambda_1\lambda_2, \lambda_2\lambda_1; \tilde{z}_n) = \sum_b \frac{1}{\hbar\tilde{z}_n + \hbar z_b - \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}} \frac{1}{\hbar z_b - \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{QP}}} = \frac{f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{QP}})}{\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}} - \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{QP}} + \hbar\tilde{z}_n}. \quad (\text{III-19})$$

¹Im Falle nichtwechselwirkender Quasiteilchen ist diese Annahme exakt. Da wir an Anregungsenergien interessiert sind mit quasi unendlichen Lebensdauern ist diese Annahme sinnvoll, siehe auch Abschnitt III.2.1.

Verallgemeinern wir deren Frequenzabhängigkeit auf meßbare, reelle Frequenzen ($\tilde{z}_n \rightarrow \omega + i\eta$) so liest sich die dielektrische Funktion in der Näherung unabhängiger Quasiteilchen wie folgt

$$\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \frac{2}{\Omega} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} B_{\lambda_1, \lambda_2}^*(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\lambda_2, \lambda_1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \frac{f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{QP}})}{\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}} - \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{QP}} + \hbar(\omega + i\eta)}. \quad (\text{III-20})$$

Die dielektrische Funktion ist nicht nur unmittelbare Größe zur Beschreibung von optischen Anregungen, sie beschreibt auch die Abschirmung und damit die Reaktion des Systems auf Felder. Insbesondere determiniert sie die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung und damit die Quasiteilchen-selbstenergie aber auch exzitonische Anregungen über die Bethe-Salpeter-Gleichung der Polarisationsfunktion. Es zeigt sich nun, daß die dielektrische Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen $\varepsilon_{\lambda}^{\text{QP}} \stackrel{!}{=} \varepsilon_{\lambda}$ im allgemeinen ausreicht, um die dielektrischen Eigenschaften der Abschirmung adäquat zu beschreiben. In der Tat ist häufig sogar eine modellartige dielektrische Funktion dafür ausreichend. Mit Gleichung (III-20) und der Näherung unabhängiger Teilchen $\varepsilon_{\lambda}^{\text{QP}} \stackrel{!}{=} \varepsilon_{\lambda}$ haben wir daher die dielektrische Funktion, so wie wir sie für die Beschreibung der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung und damit für die Berechnung der Quasiteilchenenergien und der Bethe-Salpeter-Gleichung der Polarisationsfunktion allgemein benötigen.

Wie wir oben schon untersucht haben, ist für optische Eigenschaften die dielektrische Funktion im optischen Limes ($\mathbf{G} = 0, \mathbf{q} \rightarrow 0$) zu nehmen. Die Auswertung des Blochintegrals (III-12)

$$B_{\lambda_1, \lambda_2}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\Omega} \int d^3 \mathbf{x} \psi_{\lambda_1}^*(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} \psi_{\lambda_2}(\mathbf{x}) \quad (\text{III-21})$$

muß dabei sorgfältig erfolgen, da das Dipolmoment im allgemeinen bei periodischen Randbedingungen schlecht definiert ist. Benutzt man hingegen die Vertauschungsrelation des Kohn-Sham Hamiltonians $[H, e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}}]_-$, so findet man

$$[\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_2}] B_{\lambda_1, \lambda_2}(\mathbf{q}) = \int d^3 \mathbf{x} \psi_{\lambda_1}^*(\mathbf{x}) [H, e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}}]_- \psi_{\lambda_2}(\mathbf{x}) = \int d^3 \mathbf{x} \psi_{\lambda_1}^*(\mathbf{x}) \left[\frac{\hbar \mathbf{q}}{m} \mathbf{p} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} \right] \psi_{\lambda_2}(\mathbf{x}). \quad (\text{III-22})$$

Im Grenzfall $\mathbf{q} \rightarrow 0$ folgt also unmittelbar für $\lambda_1 \neq \lambda_2$

$$B_{\lambda_1, \lambda_2}(\mathbf{q} \rightarrow 0) = \frac{\hbar q}{m} \frac{\langle \lambda_1 | \hat{\mathbf{q}} \mathbf{p} | \lambda_2 \rangle}{\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_2}}. \quad (\text{III-23})$$

Dieses Resultat² können wir unmittelbar in der obigen Bloch-Fourier Darstellung der dielektrischen Funktion (III-20) verwenden. Wir finden damit für die dielektrische Funktion im optischen Limes und ohne Berücksichtigung von Lokalfeldeffekten

$$\varepsilon(\hat{\mathbf{q}}; \tilde{z}_n) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \varepsilon(\mathbf{q}; \tilde{z}_n) \Big|_{\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0} = 1 - \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{\Omega m^2} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \frac{\langle \lambda_1 | \hat{\mathbf{q}} \mathbf{p} | \lambda_2 \rangle^* \langle \lambda_2 | \hat{\mathbf{q}} \mathbf{p} | \lambda_1 \rangle}{\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_2}} \frac{f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{QP}})}{\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}} - \varepsilon_{\lambda_2}^{\text{QP}} + \hbar(\omega + i\eta)}. \quad (\text{III-24})$$

Nutzen wir die Eigenschaft der Fermi-Funktion für $T \rightarrow 0$ aus und lassen die Abkürzung $\lambda = v\mathbf{k}$ fallen, so finden wir die in der Literatur allgemein übliche Form

$$\varepsilon(\hat{\mathbf{q}}; \omega) = 1 + \frac{16\pi e^2 \hbar^2}{\Omega m^2} \sum_{\mathbf{k}, c, v} \left| \frac{\langle c\mathbf{k} | \hat{\mathbf{q}} \mathbf{p} | v\mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_c(\mathbf{k}) - \varepsilon_v(\mathbf{k})} \right|^2 \left\{ \frac{\varepsilon_c^{\text{QP}}(\mathbf{k}) - \varepsilon_v^{\text{QP}}(\mathbf{k})}{(\varepsilon_c^{\text{QP}}(\mathbf{k}) - \varepsilon_v^{\text{QP}}(\mathbf{k}))^2 - \hbar^2(\omega + i\eta)^2} \right\}, \quad (\text{III-25})$$

²Eigentlich $\frac{\hbar q}{m} \frac{\langle \lambda_1 | \mathbf{p} + \frac{i\hbar}{2m} [V_{nl}, \mathbf{x}]_- | \lambda_2 \rangle}{\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_1'}}$. Wir vernachlässigen den nichtlokalen Beitrag der Pseudopotentiale im Hamiltonian.

ohne Umklappprozesse [36] und mit verschwindendem Photonenimpulsübertrag $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$. Durch den Verzicht auf jeglichen Photonenimpuls schließen wir Effekte der räumlichen Dispersion aus, die eigentlich zu einer Impulsverbreiterung führen würden. Natürlich ist klar, das Phononen zu einer Verbreiterung der spektralen Eigenschaften führen. Tatsächlich sind diese Effekte, wenn auch recht approximativ, durch eine endliche, imaginäre Verbreiterung $i\eta$ berücksichtigt. Die Erfahrung zeigt, daß für Halbleiter eine Verbreiterung $\hbar\eta$ von etwa 10% der Bandlücke den Vergleich mit experimentellen Spektren gestattet. Zu bemerken ist weiterhin, daß in obiger Darstellung sowohl die Energien des Kohn-Sham Eigensystems ε_λ als auch die der Quasiteilchen $\varepsilon_\lambda^{\text{QP}}$ eingehen. Die Ersetzung der Kohn-Sham Energien durch die Quasiteilchenenergien im Nenner der Übergangsmatrixelemente würde dabei zu einer unphysikalischen Reduzierung des spektralen Gewichtes führen [37], da die Übergangsmatrixelemente $\langle \lambda_1 | \hat{\mathbf{q}}\mathbf{p} | \lambda_2 \rangle$ tatsächlich mit dem Kohn-Sham-Hamiltonian bestimmt werden müssen. Gleichwohl ist es möglich in erster Näherung die Greensfunktion des Kohn-Sham-Hamiltonians anstatt der echten Quasiteilchen Greensfunktion zu verwenden. Diese sehr häufig verwendete Näherung unabhängiger Teilchen $\varepsilon_\lambda^{\text{QP}} \stackrel{!}{=} \varepsilon_\lambda$ führt auf die sogenannte Ehrenreich-Cohen-Formel [8], die für viele Systeme eine gute qualitative Beschreibung optischer Spektren erlaubt.

III.1.3 Dielektrische Funktion mit Lokalfeld- und Vielteilcheneffekten

Die dielektrische Funktion bestimmt unter anderem die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung und die damit verknüpften Größen. Wie wir aber schon oben bemerkt haben, ist eine exakte dielektrische Funktion für die Beschreibung der Abschirmung nicht notwendig, die Näherung unabhängiger Teilchen reicht dafür aus. Wir beschränken uns daher für die folgende Betrachtung auf die Untersuchung der optische Eigenschaften und damit auf eine dielektrische Funktion im optischen Limes, für deren korrekte Beschreibung gleichwohl die Berücksichtigung von Lokalfeld- und Vielteilcheneffekte erforderlich ist. Wir führen zunächst den optischen Limes aus (III-24), ohne allerdings die Polarisationsfunktion näher zu bestimmen

$$\varepsilon(\mathbf{q}; \tilde{z}_n) = 1 - \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{\Omega m^2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \frac{\langle \lambda_1 | \hat{\mathbf{q}}\mathbf{p} | \lambda'_1 \rangle^* \langle \lambda'_2 | \hat{\mathbf{q}}\mathbf{p} | \lambda_2 \rangle}{\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda'_1} \quad \varepsilon_{\lambda'_2} - \varepsilon_{\lambda_2}} P(\lambda_1 \lambda'_1, \lambda_2 \lambda'_2; \tilde{z}_n). \quad (\text{III-26})$$

Für die Berücksichtigung von Lokalfeld- und Vielteilcheneffekten benötigen wir die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung der Polarisationsfunktion (II-68). Entwickeln wir die Polarisationsfunktion nach den Kohn-Sham Wellenfunktionen analog zu obiger Vorgehensweise (III-6), so finden wir nach Koeffizientenvergleich

$$P(\lambda_1 \lambda'_1, \lambda_2 \lambda'_2, t_1 - t_2) = -i\hbar G_{\lambda_1 \lambda'_2}(t_1 - t_2) G_{\lambda_2 \lambda'_1}(t_2 - t_1) - i\hbar \int dt_3 dt_4 \sum_{\lambda_3 \lambda'_3 \lambda_4 \lambda'_4} G_{\lambda_1 \lambda_3}(t_1 - t_3) G_{\lambda_4 \lambda'_1}(t_4 - t_1) \Xi_{\lambda'_3 \lambda'_4}^{\lambda_3 \lambda_4}(t_3 - t_4) P(\lambda'_3 \lambda'_4 \lambda_2 \lambda'_2, t_3 - t_2, t_2 - t_4). \quad (\text{III-27})$$

Die resultierende Bethe-Salpeter-Gleichung führt wegen der Berücksichtigung der Dynamik im Kern, genauer der Dynamik der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung, zu keiner geschlossenen Gleichung für die Polarisationsfunktion. Eine solche geschlossene Gleichung für eine einzeitige und damit für die Optik relevante einfrequente Polarisationsfunktion kann nur näherungsweise im Rahmen der Shindo-Approximation abgeleitet werden [38, 39]. Die Shindo-Approximation

$$P(\lambda_1 \lambda'_1, \lambda_2 \lambda'_2, z_n \tilde{z}_m) \approx \frac{G_{\lambda_1 \lambda_1}(z_n + \tilde{z}_m) - G_{\lambda'_1 \lambda'_1}(z_n)}{\frac{1}{-i\hbar\beta} \sum_{n'} [G_{\lambda_1 \lambda_1}(z_{n'} + \tilde{z}_m) - G_{\lambda'_1 \lambda'_1}(z_{n'})]} P(\lambda_1 \lambda'_1, \lambda_2 \lambda'_2 \tilde{z}_m) \quad (\text{III-28})$$

führt eine zweifrequente Polarisationsfunktion auf eine einfrequente Polarisationsfunktion mit Hilfe von Einteilchen-Greensfunktionen zurück. Für Polarisationsfunktionen in Näherung unabhängiger Quasiteilchen gilt diese Relation identisch, wovon man sich mit Hilfe von Gleichung (III-16)

leicht überzeugen kann. Tatsächlich zeigt es sich aber, daß die Dynamik der Abschirmung in der Elektron-Loch-Wechselwirkung nur einen unwesentlichen Einfluß hat [10]. Wir vernachlässigen daher die Dynamik im Kern der Bethe-Salpeter-Gleichung

$$\Xi_{\lambda'_3\lambda'_4}^{\lambda_3\lambda_4}(t_3 - t_4) = \Xi_{\lambda'_3\lambda'_4}^{\lambda_3\lambda_4}(0)\delta(t_3 - t_4). \quad (\text{III-29})$$

Beschränken wir uns erneut auf banddiagonale Greensfunktionen so finden wir nach entsprechender Anwendung der zeitlichen Fouriertransformation

$$P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2, \tilde{z}_n) = \frac{1}{\beta} \sum_b G_{\lambda_1\lambda'_2}(\tilde{z}_n + z_b) G_{\lambda_2\lambda'_1}(z_b) \left\{ \delta_{\lambda_1\lambda'_2} \delta_{\lambda_2\lambda'_1} - \sum_{\lambda_3\lambda_4} \Xi_{\lambda_3\lambda_4}^{\lambda_1\lambda'_1}(0) P(\lambda_3\lambda_4\lambda_2\lambda'_2, \tilde{z}_n) \right\}. \quad (\text{III-30})$$

Nach Auswertung der Frequenzsumme gemäß obigem Vorgehen sowie Verallgemeinerung auf reelle Frequenzen $\tilde{z}_n \rightarrow \omega + i\eta$ folgt aus der Bethe-Salpeter-Gleichung

$$\sum_{\lambda_3\lambda_4} \left\{ H_{\lambda_3\lambda_4}^{\lambda_1\lambda'_1} - \hbar(\omega + i\eta) \delta_{\lambda_1\lambda_3} \delta_{\lambda'_1\lambda_4} \right\} P(\lambda_3\lambda_4, \lambda_2\lambda'_2, \omega) = \left[f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda'_1}^{\text{QP}}) \right] \delta_{\lambda_1\lambda'_2} \delta_{\lambda'_1\lambda_2}, \quad (\text{III-31})$$

mit einem effektiven Zweiteilchen-Hamiltonian³

$$H_{\lambda_3\lambda_4}^{\lambda_1\lambda'_1} = \left\{ \varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}} - \varepsilon_{\lambda'_1}^{\text{QP}} \right\} \delta_{\lambda_1\lambda_3} \delta_{\lambda'_1\lambda_4} + \left\{ f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda'_1}^{\text{QP}}) \right\} \Xi_{\lambda_3\lambda_4}^{\lambda_1\lambda'_1}(0). \quad (\text{III-32})$$

Die Lösung dieser Gleichung durch Invertierung der Matrix $[H - I\omega]^{-1} \sim P$ für jede Frequenz ω ist numerisch äußerst aufwendig und daher nicht praktikabel. Anstatt die Invertierung explizit durchzuführen, genügt es eine spektrale Darstellung der Polarisationsfunktion zu finden, die obiger Gleichung äquivalent ist. Dem ExzitonHamiltonian H genügt das Eigenwertproblem, die sogenannte Exzitonengleichung,

$$\sum_{\lambda_3\lambda_4} H_{\lambda_3\lambda_4}^{\lambda_1\lambda'_1} A_{\Lambda}^{\lambda_3\lambda_4} = E_{\Lambda} A_{\Lambda}^{\lambda_1\lambda'_1} \quad (\text{III-33})$$

mit den Eigenvektoren $A_{\Lambda}^{\lambda_1\lambda'_1}$ und den Eigenwerten E_{Λ} . Mit orthonormierten und vollständigem Satz von Eigenvektoren erhält man für die Polarisationsfunktion eine spektrale Darstellung

$$P(\lambda_1\lambda'_1, \lambda_2\lambda'_2, \omega) = - \sum_{\Lambda} \frac{A_{\Lambda}^{\lambda_1\lambda'_1} A_{\Lambda}^{\lambda_2\lambda'_2*}}{E_{\Lambda} - \hbar(\omega - i\eta)} \times \left\{ f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda'_1}^{\text{QP}}) \right\}. \quad (\text{III-34})$$

Die makroskopische dielektrische Funktion folgt nun zu

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{\Omega m^2} \sum_{\Lambda} \left\{ \left| \sum_{\lambda_1\lambda_2} \frac{\langle \lambda_1 | \hat{\mathbf{q}} \mathbf{p} | \lambda_2 \rangle^*}{\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_2}} A_{\Lambda}^{\lambda_1\lambda_2} \right|^2 \times \frac{f(\varepsilon_{\lambda_1}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda_2}^{\text{QP}})}{E_{\Lambda} - \hbar(\omega + i\eta)} \right\}. \quad (\text{III-35})$$

Für einen Hamiltonian nichtwechselwirkender Paare, also bei Vernachlässigung von Lokalfeld- und Elektron-Loch-Effekten $\Xi \equiv 0$ ist der Grenzfall unabhängiger Quasiteilchen (III-24) wieder erreicht.

³Die Bezeichnung „Hamiltonian“ ist an dieser Stelle eigentlich verfrüht. Zur hermiteschen Matrix wird H erst im Grenzfall $T \rightarrow 0$ und bei Vernachlässigung aller nichtresonanten, nichtteilchenzahlerhaltenden Terme (Abschnitt III.1.4).

III.1.4 Exzitonenhamiltonian

Der Exzitonenhamiltonian (III–32) zerfällt aufgrund der Fermifunktionen für $T \rightarrow 0$ in drei Blöcke

$$H_{\lambda''\lambda'''}^{\lambda\lambda'} = \begin{pmatrix} \Pi & \Gamma \\ 0 & \Delta \end{pmatrix}. \quad (\text{III–36})$$

Lassen wir Wellenvektorabhängigkeit vorerst beiseite und bezeichnen mit $\lambda = c, v$ ausschließlich unbesetzte bzw. besetzte Zustände, so ist

$$\Pi = \begin{pmatrix} (\varepsilon_c^{\text{QP}} - \varepsilon_{v'}^{\text{QP}})\delta_{c,c''}\delta_{v',v'''} - \Xi_{c'',v'''}^{c,v'} & -\Xi_{v'',c'''}^{c,v'} \\ +\Xi_{c'',v'''}^{v,c'} & (\varepsilon_v^{\text{QP}} - \varepsilon_{c'}^{\text{QP}})\delta_{v,v''}\delta_{c',c'''} + \Xi_{v'',c'''}^{v,c'} \end{pmatrix} \quad (\text{III–37})$$

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -\Xi_{c'',c'''}^{c,v'} & -\Xi_{v'',v'''}^{c,v'} \\ \Xi_{c'',c'''}^{v,c'} & \Xi_{v'',v'''}^{v,c'} \end{pmatrix} \quad (\text{III–38})$$

$$\Delta = \begin{pmatrix} (\varepsilon_c^{\text{QP}} - \varepsilon_{c'}^{\text{QP}})\delta_{c,c''}\delta_{c',c'''} & 0 \\ 0 & (\varepsilon_v^{\text{QP}} - \varepsilon_{v'}^{\text{QP}})\delta_{v,v''}\delta_{v',v'''} \end{pmatrix} \quad (\text{III–39})$$

mit einem teilchenzahlerhaltenen Beitrag Π , einem nichtteilchenzahlerhaltenen Beitrag Γ sowie einem diagonalen Anteil Δ . Aufgrund des Faktors $\{f(\varepsilon_{\lambda}^{\text{QP}}) - f(\varepsilon_{\lambda'}^{\text{QP}})\}$ der Polarisationsfunktion (III–34) tragen nur Eigenvektoren mit $\lambda\lambda' = c, v$ und v, c zum Absorptionsprozess bei. Tatsächlich zeigt sich, daß lediglich die Untermatrix Π relevant für die Berechnung der Absorption ist. Dies ist auch physikalisch zu erwarten, nur Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen sind für Absorptionsprozesse in halbleitenden, bzw. dielektrischen Materialien relevant. Definieren wir als resonanten Teil des Hamiltonians den Anteil $\bar{H}_{c'',v'''}^{c,v'} = (\varepsilon_c^{\text{QP}} - \varepsilon_{v'}^{\text{QP}})\delta_{c,c''}\delta_{v',v'''} - \Xi_{c'',v'''}^{c,v'}$, so zerfällt der relevante Beitrag des Exzitonenhamiltonians Π damit ebenfalls in zwei Untermatrizen \bar{H} auf der Diagonalen sowie dem Kern Ξ auf den Nichtdiagonalen. Der Beitrag der Nichtdiagonalelemente Ξ für den Exzitonenhamiltonian ist im Allgemeinen wesentlich geringer als der der resonanten Hauptdiagonale. In der Tat wurde von Albrecht *et. al.* [10] gezeigt das die Vernachlässigung der Nichtdiagonale

$$\Pi = \begin{pmatrix} \bar{H}^{\text{pos}} & 0 \\ 0 & \bar{H}^{\text{neg}} \end{pmatrix} \quad (\text{III–40})$$

eine hervorragende Approximation des vollen teilchenzahlerhaltenen Beitrags Π darstellt. Der Exzitonenhamiltonian zerfällt wegen $\Xi_{c'',v'''}^{c,v'} = [\Xi_{v''',c''}^{v',c}]^*$ in zwei linear abhängige Blöcke $\bar{H}^{\text{pos}} = -\bar{H}^{\text{neg}}^*$ mit den entsprechenden Eigenwerten $\bar{E}_{\Lambda}^{\text{pos}} = -\bar{E}_{\Lambda}^{\text{neg}}$ und Eigenvektoren $\bar{A}_{\Lambda}^{\text{pos}} = \bar{A}_{\Lambda}^{\text{neg}}^*$. Der volle Exzitonenhamiltonian und die dazugehörige Polarisationsfunktion sind dementsprechend auf den Unterraum der Matrix \bar{H} reduziert. Betrachten wir wie schon im Einteilchenbild nur Übergänge ohne Photonenimpulsübertrag $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ so finden wir für die makroskopische dielektrische Funktion

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{\Omega m^2} \sum_{\Lambda} \left\{ \left| \sum_{c\mathbf{k}} \frac{\langle c\mathbf{k} | \hat{\mathbf{q}}\mathbf{p} | v\mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{c\mathbf{k}} - \varepsilon_{v\mathbf{k}}} \bar{A}_{\Lambda}^{cv\mathbf{k}} \right|^2 \left(\frac{1}{\bar{E}_{\Lambda} - \hbar(\omega + i\eta)} + \frac{1}{\bar{E}_{\Lambda} + \hbar(\omega + i\eta)} \right) \right\}. \quad (\text{III–41})$$

Den resonanten Kern des Hamiltonians (II–69) in Bloch-Fourier Darstellung erhalten wir in bekannter Weise durch zwei Transformation in den Bloch bzw. reziproken Raum

$$\begin{aligned} \Xi_{c',v',\mathbf{k}'}^{c,v,\mathbf{k}} &= \int d(3456) \psi_{c\mathbf{k}}^*(3) \psi_{v\mathbf{k}}(4) \psi_{c'\mathbf{k}'}(5) \psi_{v'\mathbf{k}'}^*(6) \{ \delta(3-5)\delta(4-6)W(3^+4) - \delta(3-4)\delta(6^--5)\bar{v}(35) \} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int d(34) \psi_{c\mathbf{k}}^*(3) \psi_{c'\mathbf{k}'}(3) \psi_{v\mathbf{k}}(4) \psi_{v'\mathbf{k}'}^*(4) e^{i[(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{x}_3 - (\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{x}_4]} W(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') \\ &\quad - \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int d(34) \psi_{c\mathbf{k}}^*(3) \psi_{v\mathbf{k}}(3) \psi_{c'\mathbf{k}'}(4) \psi_{v'\mathbf{k}'}^*(4) e^{i[(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{x}_3 - (\mathbf{q}+\mathbf{G}')\mathbf{x}_4]} \delta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \bar{v}(\mathbf{q} + \mathbf{G}). \end{aligned} \quad (\text{III–42})$$

Führen wir das abgeschirmte Coulomb-Potential auf die dielektrische Funktion zurück und beachten die Spinsummation korrekt [14], so finden wir endgültig

$$\begin{aligned} \Xi_{c',v',\mathbf{k}}^{c,v,\mathbf{k}} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{G}|^2} B_{c,c'}^{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\mathbf{G}) B_{v,v'}^{*\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\mathbf{G}') \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') \\ &\quad - \frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}}' \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{G}|^2} B_{c,v}^{\mathbf{k},\mathbf{k}}(\mathbf{G}) B_{c',v'}^{*\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\mathbf{G}'). \end{aligned} \quad (\text{III-43})$$

Der relevante Teil des kompletten Exzitonenhamiltonians und der in unseren Rechnungen ausschließlich verwendete, ist der resonanten Teil mit dem hier angegebenen Kern

$$H_{c',v',\mathbf{k}'}^{c,v,\mathbf{k}} = \{ \varepsilon_{c\mathbf{k}}^{\text{QP}} - \varepsilon_{v\mathbf{k}}^{\text{QP}} \} \delta_{c,c'} \delta_{v,v'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - \Xi_{c',v',\mathbf{k}'}^{c,v,\mathbf{k}}. \quad (\text{III-44})$$

Wir werden daher im weiteren unter dem Begriff Exzitonenhamiltonian nur den hier tatsächlich verwendeten resonanten Teil des Hamiltonians verstehen.

III.1.5 Lösung der Exzitonengleichung

Die für die Berechnung der makroskopischen dielektrischen Funktion (III-41) benötigten Vielteilchenwechselwirkungen sind im wesentlichen in den Eigenvektoren und Eigenwerten des Exzitonenhamiltonians enthalten. Damit können wir eine Elektron-Loch-Paarwellenfunktion erzeugen, die im Prinzip alle exzitonischen Wechselwirkungen beschreibt

$$\Psi_{\Lambda}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_{c\mathbf{v}\mathbf{k}} A_{\Lambda}^{c\mathbf{v}\mathbf{k}} \psi_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{x}'), \quad (\text{III-45})$$

wobei wir wegen vernachlässigtem Photonenimpulsübertrag aber nur Paare mit verschwindender Schwerpunktsbewegung untersuchen werden. Die Bestimmung der Eigenvektoren und Eigenwerte aus dem Exzitonenhamiltonian erfolgt dabei gewöhnlich durch Diagonalisierung. Dieses Verfahren skaliert allerdings kubisch mit dem Rang des Exzitonenhamiltonians $T \sim \text{Rang}^3$ was dessen Verwendbarkeit zumindest für größere Systeme fraglich werden läßt. Tatsächlich ist die genaue Kenntnis der Eigenvektoren und Eigenwerte aber nicht notwendig für die Berechnung der makroskopischen dielektrischen Funktion. Wie wir gezeigt haben [40, 41] kann die Lösung der inhomogenen Bethe-Salpeter-Gleichung auf ein äquivalentes Anfangswertproblem zurückgeführt werden, welches nur noch quadratisch mit dem Rang $T \sim \text{Rang}^2$ skaliert. Schreiben wir die makroskopische dielektrische Funktion zunächst kompakt ohne Vektorindizes auf

$$\varepsilon_M(\hat{\mathbf{q}}, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \Omega} \sum_{\Lambda} |\langle \mu | A_{\Lambda} \rangle|^2 \left\{ \frac{1}{E_{\Lambda} - \hbar(\omega + i\eta)} + \frac{1}{E_{\Lambda} + \hbar(\omega + i\eta)} \right\}. \quad (\text{III-46})$$

mit dem Eigensystem des Exzitonenhamiltonians

$$H A_{\Lambda} = E_{\Lambda} A_{\Lambda}, \quad \langle A_{\Lambda} | A_{\Lambda'} \rangle = \delta_{\Lambda, \Lambda'}, \quad \sum_{\Lambda} |A_{\Lambda}\rangle \langle A_{\Lambda}| = \hat{I}, \quad |\mu\rangle_{c\mathbf{v}\mathbf{k}} = \frac{\langle c\mathbf{k} | \hat{\mathbf{q}} \mathbf{p} | v\mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_c(\mathbf{k}) - \varepsilon_v(\mathbf{k})}. \quad (\text{III-47})$$

Für die makroskopische dielektrische Funktion können wir ein äquivalentes Anfangswertproblem formulieren,

$$\varepsilon_M(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \Omega} \cdot \frac{1}{-i\hbar} \left\{ \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-\eta t} \langle \mu | \xi(t) \rangle - \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-\eta t} \langle \mu | \xi(t) \rangle^* \right\} \quad (\text{III-48})$$

mit

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\xi(t)\rangle = H |\xi(t)\rangle, \quad |\xi(0)\rangle = |\mu\rangle. \quad (\text{III-49})$$

Der Beweis für die Äquivalenz des Anfangswertproblems mit der Methode der direkten Diagonalisierung ist einfach. Führen wir die Zeitintegration mit $|\xi(t)\rangle = \exp[Ht/(i\hbar)] |\mu\rangle$ aus, so erhalten wir

$$\varepsilon_M(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \Omega} \left\{ \langle \mu | \frac{1}{H - \hbar(\omega + i\eta)} e^{\frac{H - \hbar(\omega + i\eta)}{i\hbar} t} | \mu \rangle \Big|_0^\infty - \langle \mu | \frac{1}{-H - \hbar(\omega + i\eta)} e^{\frac{-H - \hbar(\omega + i\eta)}{i\hbar} t} | \mu \rangle \Big|_0^\infty \right\}. \quad (\text{III-50})$$

Für $t \rightarrow \infty$ verschwindet der Integrand bei positivem η , übrig bleibt lediglich

$$\varepsilon_M(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{8\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \Omega} \left\{ \langle \mu | [H - \hbar(\omega + i\eta)]^{-1} | \mu \rangle - \langle \mu | [-H - \hbar(\omega + i\eta)]^{-1} | \mu \rangle \right\}. \quad (\text{III-51})$$

Fügen wir weiterhin den identischen Operator \hat{I} ein und benutzen die Relation $f(H)|A_\Lambda\rangle = f(E_\Lambda)|A_\Lambda\rangle$ mit $H|A_\Lambda\rangle = E_\Lambda|A_\Lambda\rangle$, so erhalten wir für die Erwartungswerte

$$\begin{aligned} \langle \mu | [\pm H - \hbar(\omega + i\eta)]^{-1} \hat{I} | \mu \rangle &= \langle \mu | \sum_\Lambda |A_\Lambda\rangle \langle A_\Lambda| [\pm E_\Lambda - \hbar(\omega + i\eta)]^{-1} | \mu \rangle \\ &= \sum_\Lambda \frac{|\langle \mu | A_\Lambda \rangle|^2}{\pm E_\Lambda - \hbar(\omega + i\eta)}, \end{aligned} \quad (\text{III-52})$$

womit die Äquivalenz gezeigt ist. Der Vorteil dieser Methode liegt auf der Hand. Anstatt die Matrix zu diagonalisieren wird lediglich die Kenntnis des zeitabhängigen Skalarproduktes $\langle \mu | \xi(t) \rangle$ und damit des Vektors $|\xi(t)\rangle$ benötigt. Tatsächlich berechnen wir die Zeitentwicklung mittels

$$H|\xi(t_{i+1})\rangle = \frac{i\hbar}{2\Delta t} \left\{ |\xi(t_{i+2})\rangle - |\xi(t_i)\rangle \right\} \quad (\text{III-53})$$

zentraler Differenzenmethode, mithin ist lediglich eine Matrix-Vektor-Multiplikation für jeden Zeitschritt notwendig. Der maximale mögliche Zeitschritt wird dabei durch die Norm des Hamiltonians, also seines größten Eigenwertes, beschränkt $\Delta t < \hbar/\|H\|$. Da die Anfangswertaufgabe aus der Gesamtheit der Eigenwerte nur einen Teil abbildet, werden numerische Abweichungen vom wahren Ergebnis auftreten, die von der Größe des Zeitschrittes abhängen [42]. Tatsächlich findet man eine Verschiebung der Frequenzskala sowie eine Renormierung der zeitabhängigen Vektoren

$$\xi(t_i) = \sum_\Lambda (c_\Lambda^+ e^{-i\omega_\Lambda^+ t_i} + c_\Lambda^- e^{-i\omega_\Lambda^- t_i}) \langle \mu | A_\Lambda \rangle A_\Lambda \quad (\text{III-54})$$

mit

$$\begin{aligned} c_\Lambda^+ &= \frac{1 + \sqrt{1 - (\omega_\Lambda \Delta t)^2}}{2\sqrt{1 - (\omega_\Lambda \Delta t)^2}}, & c_\Lambda^- &= 1 - c_\Lambda^+ \\ \omega_\Lambda^+ &= \frac{\arcsin(E_\Lambda \Delta t)}{\Delta t}, & \omega_\Lambda^- &= \frac{\pi}{\Delta t} - \omega_\Lambda^+. \end{aligned} \quad (\text{III-55})$$

Die naheliegendste Lösung für dieses Problem ist die Lösung des linearen Gleichungssystems (III-54)

$$|\xi\rangle = \bar{M}|A\rangle \quad (\text{III-56})$$

und die anschließende Bereinigung der zeitabhängigen Vektoren sowie der Frequenzen. Leider bleibt diese Vorgehensweise aufgrund der äußerst schlechten Konditionierung der Matrix \bar{M} bisher erfolglos. Stattdessen bleibt nur die Reduzierung des Zeitschrittes auf ein zehntel bis ein fünfzehntel des theoretisch maximalen Wertes, um volle Konvergenz zu gewährleisten. Immerhin fanden wir, daß der

numerische Aufwand durch einen adaptiven Zeitschritt deutlich reduziert werden kann. Dabei ist der Zeitschritt Δt selbst abhängig von der Zeit t

$$\Delta t = \frac{\hbar}{\|H\|} \frac{1}{F} \left(F - (F - 1)e^{\frac{-\eta}{0.1F}} \right), \quad (\text{III-57})$$

mit einem vom Problem unabhängigen Faktor $F \sim 10 \dots 15$. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt durch die Struktur der Zeitintegration selbst. Aufgrund ihres exponentiellen Abklingfaktors werden Abweichungen des Skalarproduktes vom wahren Ergebnis für größere Zeiten diskriminiert und spielen nur noch eine untergeordnete Rolle. Tatsächlich zeigt sich, daß für ein hinreichend konvergiertes Spektrum einige hundert bis tausend Matrix-Vektor-Multiplikationen ausreichen, was numerisch einen enormen Fortschritt gegenüber einer Diagonalisierung bedeutet.

Um den numerischen Aufwand weiter zu reduzieren, bietet es sich an, die Symmetrien des Kristalls bzw. der Oberfläche auszunutzen [10]. Die Brillouin-Zone zerfällt aufgrund der Punktgruppensymmetrie des Kristalls in einen reduzierbaren und einen für die Berechnungen relevanten irreduziblen Teil. Für Oberflächen mit ihrer häufig gebrochenen Symmetrie, gilt dies nur noch eingeschränkt. Unabhängig vom System ist es aber immer möglich die Zeitumkehrsymmetrie auszunutzen. Das Eigenwertproblem läßt sich formal schreiben als

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}\mathbf{k}} & H_{\mathbf{k}-\mathbf{k}} \\ H_{-\mathbf{k}\mathbf{k}} & H_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{\Lambda}^{\mathbf{k}} \\ A_{\Lambda}^{-\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E_{\Lambda} \begin{pmatrix} A_{\Lambda}^{\mathbf{k}} \\ A_{\Lambda}^{-\mathbf{k}} \end{pmatrix}, \quad (\text{III-58})$$

wobei wir die nichtrelevanten Bandindizes unterdrücken. Für die Wellenfunktionen gilt unter Zeitumkehrsymmetrie $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) = \psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ und damit ebenso $H_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^* = H_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}}$ und $A_{\Lambda}^{\mathbf{k}*} = A_{\Lambda}^{-\mathbf{k}}$. Das Eigenwertproblem zerfällt somit in zwei identische Gleichungen

$$H_{\mathbf{k}\mathbf{k}} A_{\Lambda}^{\mathbf{k}} + H_{\mathbf{k}-\mathbf{k}} A_{\Lambda}^{\mathbf{k}*} = E_{\Lambda} A_{\Lambda}^{\mathbf{k}}. \quad (\text{III-59})$$

Die Übertragung auf das Anfangswertproblem gelingt mühelos. Anstatt einer Matrix-Vektor-Multiplikation $H|\xi(t)\rangle$ benötigen wir nun deren zwei, $H_1|\xi(t)\rangle$ und $H_2|\xi^*(t)\rangle$, wobei aber der Rang der Exzitonematrizen gerade um den Faktor 2 halbiert wurde. Natürlich sind weitere Symmetrieoperationen auf den Exzitonenhilbertsraum (III-44) angewendet vorstellbar. Da wir aber hauptsächlich an der Berechnung von Oberflächen interessiert sind beschränken wir uns auf den eben gezeigten, immer anwendbaren Fall.

III.2 Selbstenergie und Quasiteilchenkorrekturen

III.2.1 Quasiteilchenkorrekturen

Wie wir oben schon angedeutet hatten, erfolgt die Berechnung der Quasiteilchenkorrekturen durch Zurückführung der Bewegungsgleichung der Quasiteilchengreensfunktion auf die Kohn-Sham Gleichung. Ebenso wie im Quasiteilchenformalismus, läßt sich für die Kohn-Sham-Gleichung eine Greensfunktion mit entsprechender Bewegungsgleichung formulieren

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x - V_{ion}(\mathbf{x}) - V_H(\mathbf{x}) \right] G^{\text{KS}}(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') \\ & - V^{XC}(\mathbf{x}) G^{\text{KS}}(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (\text{III-60})$$

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x - V_{ion}(\mathbf{x}) - V_H(\mathbf{x}) \right] G^{\text{QP}}(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') \\ & - \int d\mathbf{x}_2 dt_2 \Sigma(\mathbf{x}\mathbf{x}_2, t - t_2) G^{\text{QP}}(\mathbf{x}_2\mathbf{x}', t_2 - t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (\text{III-61})$$

Die allgemeine Lösung dieser beiden Gleichungen sind Greensfunktionen dergestalt

$$G(\mathbf{x}\mathbf{x}', t - t') = \frac{1}{-i\hbar\beta} \sum_n e^{-iz_n(t-t')} \sum_\lambda \frac{\psi_\lambda(\mathbf{x})\psi_\lambda^*(\mathbf{x}')}{\hbar z_n - E_\lambda}, \quad (\text{III-62})$$

wobei wir hier noch explizit die Transformation vom Frequenz- in den Zeitraum verwendet haben.

An dieser Stelle ist eine wichtige Bemerkung notwendig. Die Quasiteilchenwellenfunktionen $\psi_\lambda^{\text{QP}}(\mathbf{x}, \hbar z_n)$ und ihre Energien $E_\lambda(\hbar z_n)$ hängen eigentlich ebenfalls von den Energien $\hbar z_n$ ab, so daß sie orthonormal und vollständig nur für jeden Energieunterraum $\hbar z_n$ sind. Da die Selbstenergie im allgemeinen nichthermitesch ist, sind die Eigenwerte komplex, wobei der Imaginärteil die Lebensdauer des Quasiteilchens angibt. Betrachtet man die Spektralfunktion der Greensfunktion, so zeigt sich für Kristalle ein scharfer Peak bei den Energien $E_\lambda(\hbar z_n) = \hbar z_n = \epsilon_\lambda^{\text{QP}}$ mit einer quasi unendlich langen Lebensdauer. Für solche wohldefinierten Anregungen ist die Frequenzabhängigkeit der Quasiteilchenwellenfunktionen vernachlässigbar [6], so daß Gleichung (III-62) in der Tat Lösung der Bewegungsgleichung der Greensfunktion ist. Auch unsere Quasiteilchenrechnungen für Moleküle zeigen eine scharf gepeakte Spektralfunktion an der Stelle der Quasiteilchenenergie, vergl. Abschnitt VII.1. Wir können uns daher in dieser Arbeit ausschließlich auf Quasiteilchenzustände unendlich langer Lebensdauer beschränken, für die wir zusätzlich noch das volle spektrale Gewicht 1 an der Stelle der Quasiteilchenenergie annehmen, also die Existenz von Satellitenstrukturen vernachlässigen.

Für die orthonormalen Kohn-Sham- und Quasiteilchenwellenfunktionen lassen sich zu (III-60) und (III-61) äquivalente Eigenwertprobleme aufstellen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_H + V_{ion}(\mathbf{x}) \right] \psi_\lambda(\mathbf{x}) + V^{\text{XC}}(\mathbf{x})\psi_\lambda(\mathbf{x}) = \epsilon_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{x}), \quad (\text{III-63})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_H + V_{ion}(\mathbf{x}) \right] \psi_\mu^{\text{QP}}(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{x}' \Sigma(\mathbf{x}\mathbf{x}', \epsilon_\mu^{\text{QP}}) \psi_\mu^{\text{QP}}(\mathbf{x}') = \epsilon_\mu^{\text{QP}} \psi_\mu^{\text{QP}}(\mathbf{x}). \quad (\text{III-64})$$

Formal sind diese beiden Gleichungen sehr ähnlich zueinander, lediglich das Austausch-Korrelationspotential des Kohn-Sham Formalismus wird durch den Selbstenergieoperator ersetzt. Anstatt nun die Quasiteilchen Wellenfunktionen und Energien von vornherein störungstheoretisch aus den Größen der Kohn-Sham Theorie zu bestimmen, wählen wir einen instruktiveren Weg. Entwickeln wir die Quasiteilchenwellenfunktionen nach denen der Kohn-Sham Theorie

$$\psi_\mu^{\text{QP}}(\mathbf{x}) = \sum_\lambda A_{\mu\lambda} \psi_\lambda(\mathbf{x}) \quad (\text{III-65})$$

und gehen wir damit in obige Gleichung (III-64) ein, so finden wir

$$\sum_\lambda A_{\mu\lambda} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_H + V_{ion}(\mathbf{x}) \right] \psi_\lambda(\mathbf{x}) + \sum_\lambda A_{\mu\lambda} \int d\mathbf{x}' \Sigma(\mathbf{x}\mathbf{x}', \epsilon_\mu^{\text{QP}}) \psi_\lambda(\mathbf{x}') = \epsilon_\mu^{\text{QP}} \sum_\lambda A_{\mu\lambda} \psi_\lambda(\mathbf{x}). \quad (\text{III-66})$$

Mit Hilfe der Kohn-Sham-Gleichung wird daraus

$$\sum_\lambda A_{\mu\lambda} \epsilon_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{x}) + \sum_\lambda A_{\mu\lambda} \int d\mathbf{x}' \{ \Sigma(\mathbf{x}\mathbf{x}', \epsilon_\mu^{\text{QP}}) - V^{\text{XC}}(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \} \psi_\lambda(\mathbf{x}') = \epsilon_\mu^{\text{QP}} \sum_\lambda A_{\mu\lambda} \psi_\lambda(\mathbf{x}), \quad (\text{III-67})$$

bzw.

$$\epsilon_\mu^{\text{QP}} A_{\mu\lambda'} = \sum_\lambda A_{\mu\lambda} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_{\lambda'}^*(\mathbf{x}) \{ \Sigma(\mathbf{x}\mathbf{x}', \epsilon_\mu^{\text{QP}}) - V^{\text{XC}}(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \} \psi_\lambda(\mathbf{x}') + A_{\mu\lambda'} \epsilon_{\lambda'}, \quad (\text{III-68})$$

nach Ausnutzung der Orthogonalität der Wellenfunktionen. Schreiben wir das Matricelement der Selbstenergiedifferenz kompakt als

$$\langle \lambda' | \Sigma - V^{XC} | \lambda \rangle = \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_{\lambda'}^*(\mathbf{x}) \left\{ \Sigma(\mathbf{x}\mathbf{x}', \varepsilon_{\mu}^{\text{QP}}) - V^{XC}(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \right\} \psi_{\lambda}(\mathbf{x}'), \quad (\text{III-69})$$

so erhalten wir eine Eigenwertgleichung für die Quasiteilchenenergie

$$\sum_{\lambda} \left(\delta_{\lambda\lambda'} \varepsilon_{\lambda} + \langle \lambda' | \Sigma(\varepsilon_{\mu}^{\text{QP}}) - V^{XC} | \lambda \rangle \right) A_{\mu\lambda} = \varepsilon_{\mu}^{\text{QP}} A_{\mu\lambda'}. \quad (\text{III-70})$$

Dieses Resultat ist im Rahmen der *GW*-Approximation exakt. Gleichwohl ist der störungstheoretische Ansatz enthalten. Im Falle vernachlässigbarer Nichtdiagonalelemente erhalten wir das bekannte Ergebnis

$$\psi_{\lambda}^{\text{QP}}(\mathbf{x}) \approx \psi_{\lambda}(\mathbf{x}) \quad \text{sowie} \quad \varepsilon_{\lambda}^{\text{QP}} = \varepsilon_{\lambda} + \langle \lambda | \Sigma(\varepsilon_{\lambda}^{\text{QP}}) - V^{XC} | \lambda \rangle. \quad (\text{III-71})$$

Dieser vereinfachte Ansatz für die Quasiteilchenenergie erweist sich als äußerst erfolgreich bei der Behandlung von Kristallen und Oberflächen, dennoch ist bei räumlich inhomogenen Systemen wie Molekülen und insbesondere bei beträchtlichen Quasiteilchenkorrekturen *a priori* unklar, ob dieser vereinfachte Ansatz noch gültig bleibt. Eine weitere Schwierigkeit ist durch die Tatsache gegeben, daß die Quasiteilchenenergie nicht nur unbekannte Größe, sondern auch explizite Größe im Selbstenergieoperator ist. Dieses Problem kann im Prinzip durch eine iterative Vorgehensweise gelöst werden; gewöhnlich mit einer Anfangsenergie aus der vorherigen DFT-Rechnung. Bei vernachlässigbaren Nichtdiagonalelementen ist auch eine lineare Entwicklung um die Kohn-Sham-Energie ε_{λ} genügend, in solchem Falle findet man

$$\varepsilon_{\lambda}^{\text{QP}} = \varepsilon_{\lambda} + \langle \lambda | \Sigma(\varepsilon_{\lambda}) - V^{XC} | \lambda \rangle / \left(1 + \frac{\partial \Sigma(\varepsilon_{\lambda})}{\partial \varepsilon_{\lambda}} \right). \quad (\text{III-72})$$

Für alle praktischen Rechnungen werden wir wegen der fast vollständigen Äquivalenz zwischen Kohn-Sham- und Quasiteilchenwellenfunktionen⁴ eine Quasiteilchengreensfunktion mit Kohn-Sham-Wellenfunktionen verwenden

$$G^{\text{QP}}(\mathbf{x}\mathbf{x}', z_n) = \sum_{\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{x}) \psi_{\lambda}^*(\mathbf{x}') G_{\lambda\lambda}^{\text{QP}}(z_n) = \sum_{\lambda} \frac{\psi_{\lambda}(\mathbf{x}) \psi_{\lambda}^*(\mathbf{x}')}{\hbar z_n - \varepsilon_{\lambda}^{\text{QP}}}. \quad (\text{III-73})$$

Da wir nur Quasiteilchenzustände mit unendlicher Lebensdauer betrachten wollen, verschwinden die Nichtdiagonalelemente $G_{\lambda\lambda'}^{\text{QP}}(z_n)$ der Bloch-Fourierdarstellung der Greensfunktion identisch.

III.2.2 Matricelement der Selbstenergie

Das Matricelement der Selbstenergiedifferenz (III-69) enthält zunächst zwei Beiträge, von denen der Erwartungswert des Austausch-Korrelationspotentials trivial ist. Wir betrachten daher im folgenden nur das Matricelement des Selbstenergieoperators. Dieser Erwartungswert ist aber nichts anderes als der Bloch-Fourier-Koeffizient der Selbstenergie

$$\Sigma_{\nu\mu}(\mathbf{k}, z_n) = \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \Sigma(\mathbf{x}\mathbf{x}', z_n) \psi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{x}'). \quad (\text{III-74})$$

Mit der Selbstenergie in *GW*-Approximation finden wir unmittelbar

$$\Sigma_{\nu\mu}(\mathbf{k}, z_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\nu'} W_{\mu\nu'\mathbf{k}'}^{\nu\nu'\mathbf{k}}(z_n - z_{n'}) G_{\nu'\nu'}(\mathbf{k}', z_{n'}). \quad (\text{III-75})$$

⁴Das trifft im wesentlichen auch für Moleküle zu, siehe Kapitel VII

Die Bloch-Fourierdarstellung der abgeschirmten Coulombwechselwirkung verwendeten wir bereits im Exzitonenhamiltonian

$$W_{\mu\nu'\mathbf{k}}^{\nu\nu'\mathbf{k}}(\tilde{z}_m) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') \cdot \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \tilde{z}_m) \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}'|^2} \quad (\text{III-76})$$

Für die Umformung der dielektrischen Funktion benutzen wir die bekannte, hier aber zu verallgemeinernde Kramers-Kronig Relation⁵

$$\varepsilon^{-1'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega')}{\omega' - \omega} \quad (\text{III-77})$$

$$\varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega) = -P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\varepsilon^{-1'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega')}{\omega' - \omega}, \quad (\text{III-78})$$

mit der Zerlegung der dielektrischen Funktion in hermitesche und antihermitesche Komponente

$$\varepsilon^{-1'}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) + \varepsilon^{-1*}(\mathbf{G}', \mathbf{G}; \omega) \right\} \quad (\text{III-79})$$

$$\varepsilon^{-1''}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) = \frac{1}{2i} \left\{ \varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega) - \varepsilon^{-1*}(\mathbf{G}', \mathbf{G}; \omega) \right\}. \quad (\text{III-80})$$

Damit finden wir, unter Beachtung des Hauptwertes des Integrals

$$\frac{P}{\omega' - \omega} = \frac{1}{\omega' - \omega - i\eta} - i\pi\delta(\omega' - \omega) \quad (\text{III-81})$$

eine Spektraldarstellung der dielektrischen Funktion

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; z_n) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega)}{z_n - \omega}. \quad (\text{III-82})$$

Für die tatsächliche Auswertung ist es oft bequemer eine symmetrisierte dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}^{-1}$ zu verwenden und somit das Problem der Divergenz der Coulomb-Singularität für $\mathbf{G} = 0, \mathbf{q} \rightarrow 0$ zu umgehen

$$\tilde{\varepsilon}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; z_n) = \frac{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; z_n). \quad (\text{III-83})$$

Ausschließlich die symmetrisierte dielektrische Funktion wird im folgenden verwendet, wobei wir aber wieder ε^{-1} schreiben werden. Mit der Spektraldarstellung der dielektrische Funktion (III-82) kann die Selbstenergie in einen energieunabhängigen Austauschterm und einen die gesamte Energieabhängigkeit tragenden Korrelationsanteil aufgespalten werden, $\Sigma = \Sigma^X + \Sigma^C$

$$\Sigma_{\nu\mu}^X(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\beta} \sum_{n'} \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} G_{\nu'\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}', z_{n'}) \quad (\text{III-84})$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{\nu\mu}^C(\mathbf{k}; z_n) = & -\frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \times \\ & \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega) \frac{1}{\beta} \sum_{n'} \frac{G_{\nu'\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}', z_{n'})}{\omega - (z_n - z_{n'})}. \end{aligned} \quad (\text{III-85})$$

⁵Diese folgt aus Cauchy's Integralformel und gilt für alle kausalen Funktionen!

Diese Ausdrücke können leicht weiter umgeformt werden, etwa unter Benutzung der Spektraldarstellung der Greensfunktion sowie deren Relation zur Fermifunktion (II–22). Damit folgt

$$\Sigma_{\nu\mu}^X(\mathbf{k}) = - \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{G}} B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} f(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}')) \quad (\text{III–86})$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{\nu\mu}^C(\mathbf{k}; z) = & - \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \times \\ & \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega) \frac{f(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}')) - f(-\hbar\omega + \hbar z)}{\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}') + \hbar\omega - \hbar z}. \end{aligned} \quad (\text{III–87})$$

Weiterhin wissen wir, daß die inverse dielektrische Funktion ein ausgeprägtes Maximum bei der Plasmafrequenz der Valenzelektronen hat, während sie sonst und insbesondere bei tieferen Frequenzen nahezu verschwindet. Für $T \rightarrow 0$ können wir daher die Fermifunktionen umschreiben zu $f(-\hbar\omega + \hbar z) = \Theta(\hbar\omega)$. Ebenso gilt natürlich $f(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}')) = \Theta(\mu - \varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}'))$ mit μ als Fermienergie der Elektronen. Da $\varepsilon^{-1''}$ eine antisymmetrische Funktion in der Frequenz ist folgt schließlich

$$\Sigma_{\nu\mu}^X(\mathbf{k}) = - \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{G}} B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \quad (\text{III–88})$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{\nu\mu}^C(\mathbf{k}; z) = & \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \times \\ & \hbar \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega)}{\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}') - \hbar z + \hbar\omega \cdot \text{sign}(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}') - \mu)}, \end{aligned} \quad (\text{III–89})$$

wobei im Austauschbeitrag nur über besetzte Zustände zu summieren ist. Die Energie $\hbar z$ ist bei Berechnung der Selbstenergie durch die entsprechende Quasiteilchenenergie zu ersetzen. Da die Quasiteilchenenergie aber selbst über die Selbstenergie bestimmt werden muß, kann die Berechnung der Quasiteilchenenergie nur iterativ oder approximativ erfolgen. Weiterhin ist die Berechnung der dielektrischen Funktion und deren Invertierung für alle relevanten Frequenzen ω äußerst aufwendig. Die Berechnung der Selbstenergie nach dieser Methode ist daher auf kleine Systeme beschränkt, für größere Systeme müssen somit geeignete Näherungen gefunden werden.

III.2.3 Plasmon-Pol-Approximation

Eine andere Umschreibung der Selbstenergie in einen abgeschirmten Austausch und einen Coulomb-Loch Anteil⁶ stammt bereits von Hedin [5]. Dabei wird benutzt, daß sich nach entsprechender Umformung die Terme nach ihrer Herkunft von den Polen der Greensfunktion (COH) oder den Polen der inversen dielektrischen Funktion (SEX) separieren lassen. Diese sogenannte COHSEX Approximation ist zunächst äquivalent zu obiger Aufspaltung der Selbstenergie $\Sigma = \Sigma^X + \Sigma^C \equiv \Sigma^{\text{SEX}} + \Sigma^{\text{COH}}$. Man erhält

$$\Sigma_{\nu\mu}^{\text{SEX}}(\mathbf{k}; z) = - \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{G},\mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'*}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \left[\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \hbar \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{2\omega \varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega)}{(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}') - \hbar z)^2 - (\hbar\omega)^2} \right] \quad (\text{III–90})$$

⁶screened-exchange (SEX) and coulomb-hole (COH)

und

$$\Sigma_{\nu\mu}^{COH}(\mathbf{k}; z) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \hbar \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega)}{\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}') - \hbar z + \hbar\omega}. \quad (\text{III-91})$$

Diese Schreibweise der Selbstenergie nehmen wir zum Ausgangspunkt für weitere Näherungen. Eine mögliche Näherung ist unter anderem die Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion, eine weitere mögliche die Ersetzung der echten dielektrischen Funktion durch Modellfunktionen. Letzteren Ansatz werden wir zunächst verfolgen. Bei der Inspektion der inversen dielektrischen Matrix fällt auf, daß deren Imaginärteil eine ausgeprägte Peakstruktur bei relativ hohen Energien besitzt, dieses Verhalten wird in der Tat durch Energieverlustmessungen bestätigt [43]. Tatsächlich gibt schon die Ehrenreich-Cohen Formel (III-25) für große Frequenzen $\omega \rightarrow \infty$ das natürliche Drude-Verhalten der Valenzelektronen wieder

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega + i\eta)^2}, \quad (\text{III-92})$$

mit ω_p der Plasmafrequenz der Valenzelektronen. Auf dieser Grundidee basierende Einzel-Plasmon Approximationen gibt es zahlreiche in der Literatur [44, 45, 46]. Wir verwenden ein Modell von Hybertsen und Louie [6], welches parameterfrei ist und für $\omega \rightarrow 0$ auf die wahre dielektrische Funktion führt. In diesem Modell ist

$$\varepsilon^{-1''}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; \omega) = -\frac{\pi\omega_p^2}{2} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G})(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \frac{n(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{n(\mathbf{0})} \times \quad (\text{III-93})$$

$$\frac{\delta(\omega - \tilde{\omega}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}')) - \delta(\omega + \tilde{\omega}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'))}{\tilde{\omega}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}')}, \quad (\text{III-94})$$

mit den verallgemeinerten Plasmon-Frequenzen

$$\tilde{\omega}^2(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = \frac{\Omega^2(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}')}{\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega = 0)} \quad (\text{III-95})$$

und

$$\Omega^2(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') = \omega_p^2 \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G})(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \frac{n(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{n(\mathbf{0})}, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n(\mathbf{0})}{m}. \quad (\text{III-96})$$

Damit vereinfachen sich die Matrixelemente der Selbstenergie erheblich zu

$$\Sigma_{\nu\mu}^{\text{SEX}}(\mathbf{k}; z) = \sum_{\nu'\mathbf{k}'}^{\text{occ}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \left[\frac{\Omega^2(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}')}{(\hbar z - \varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}'))^2 - \tilde{\omega}^2(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}')} - \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right] \quad (\text{III-97})$$

$$\Sigma_{\nu\mu}^{\text{COH}}(\mathbf{k}; z) = \frac{4\pi e^2}{2\Omega} \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \times \frac{\Omega^2(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}')}{\tilde{\omega}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') [\hbar z - \varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}') - \tilde{\omega}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}')]}. \quad (\text{III-98})$$

Der Vorteil dieser Methode liegt auf der Hand. Anstatt einer Frequenzintegration und einer damit notwendigen Berechnung der dielektrischen Funktion an eben diesen Frequenzen übertragen wir sämtliche Beiträge auf eine Frequenz, die des Plasmons. Dies ist aber auch zugleich der Nachteil der Methode. Beiträge neben der Plasmonfrequenz werden nur ungenügend berücksichtigt, so daß dies nur eine Näherung des wahren Wertes darstellen kann. Dennoch zeigt sich, daß Plasmon-Pol-Näherungen sehr gute Ergebnisse bei der Berechnung der Selbstenergie liefern, zumindest gilt dies für Kristalle und Oberflächen [47]. Die mit der Plasmon-Pol-Approximation berechneten Quasiteilchenenergien und deren Anwendbarkeit auf Moleküle werden wir später in Kapitel VII diskutieren.

III.2.4 Statische Approximationen

Die Plasmon-Pol-Approximation stellt eine Näherung dar, bei der die Dynamik der Abschirmung auf eine Frequenz, die Plasmon-Pol-Frequenz, reduziert wird. Es ist aber auch möglich die Dynamik der Abschirmung von vornherein zu vernachlässigen, also die dielektrische Funktion lediglich an der Frequenz $\omega = 0$ zu betrachten. Der Vorteil einer solchen Näherung ist offensichtlich. Sie verlangt keinerlei Frequenzintegration und ermöglicht dadurch erst die Berechnung der Selbstenergie für große Systeme. Dies ist möglich, weil der dynamische Anteil der Selbstenergie im Allgemeinen deutlich kleiner ist, als der statische Part [47]. Eigentlich müßten wir die statische Approximation durch Einführung einer δ -Funktion in der Zeit innerhalb der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung erzeugen. Formal kann dies aber auch durch die Vernachlässigung der Energiedifferenz $\varepsilon_{\nu\nu'}^{\text{QP}}(\mathbf{k}') - \hbar\omega$ gegenüber $\hbar\omega$ geschehen. Unter der Berücksichtigung der Spektraldarstellung der dielektrischen Funktion (III–82) liest sich die COHSEX-Selbstenergie (III–90, III–91) damit wie folgt

$$\Sigma_{\nu\mu}^{\text{SEX}}(\mathbf{k}) = - \sum_{\nu'\mathbf{k}'}^{\text{occ}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; 0) \quad (\text{III–99})$$

$$\Sigma_{\nu\mu}^{\text{COH}}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{2\Omega} \sum_{\nu'\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) B_{\mu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}| |\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \left\{ \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}'; 0) - \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right\}. \quad (\text{III–100})$$

Dies ist die Hedin'sche Darstellung der sogenannten statischen COHSEX Approximation der Selbstenergie [5]. Man findet einen vom einzelnen Zustand recht wenig abhängenden COH Beitrag und einen relativ stark variierenden SEX Anteil.

Für Kristalle und Oberflächen zeigt es sich, daß weder die Dynamik der Abschirmung, noch die volle dielektrische Funktion mit Lokalfeldeffekten benötigt wird. In der Tat verwenden wir eine äußerst simple Approximation der dielektrischen Funktion für Quasiteilchen- und Vielteilchenberechnungen an Kristallen und Oberflächen [48]

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, n(0)) = \left\{ 1 + \left[(\varepsilon_0 - 1)^{-1} + \frac{5q^2}{4q_{TF}^2(n(0))} + 3 \frac{q^4}{4k_F^2(n(0))q_{TF}^2(n(0))} \right]^{-1} \right\}^{-1}, \quad (\text{III–101})$$

die aber dennoch sehr gute Resultate ermöglicht. Dabei sind Fermi Wellenvektor k_F und Thoms-Fermi Wellenvektor q_{TF} abhängig von der Elektronendichte $n(0)$. Diese Formel interpoliert zwischen dem Verhalten des freien Elektronengases bei großem Wellenvektor \mathbf{q} , dem Thomas-Fermi artigen Verhalten bei kleinem \mathbf{q} und der statischen Abschirmung ε_0 bei verschwindendem \mathbf{q} . Neben dieser diagonalen dielektrischen Modellfunktion gibt es weitere dielektrische Modellfunktionen, die explizit Nichtdiagonalanteile berücksichtigen. Es zeigt sich aber, daß trotz deren beträchtlichen Mehraufwandes die Resultate für die Selbstenergie kaum verbessert werden [49].

IV Numerische Umsetzung

Die am häufigsten verwendeten numerischen Methoden zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen lassen sich im Prinzip in drei Klassen einteilen. Dies wären zum einen Finite-Differenzen-Methoden, zum anderen auf einen vollständigen Satz von Basisfunktionen zurückgreifende Ebene-Wellen-Methoden (PW) und Entwicklung der Eigenfunktionen nach einem (i. a. nicht vollständigen) Satz von Basisfunktionen aus Linearkombinationen von Atom-Orbitalen (LCAO) [50, 51].

IV.1 Finite-Differenzen-Methode im Ortsraum

Das in dieser Arbeit verwendete Programm für Dichte-Funktional-Rechnungen basiert auf einer Finiten-Differenzen-Methode im Ortsraum und wurde von E. L. Briggs, D. J. Sullivan und J. Bernholc entwickelt. Durch Kombination mit einem Mehrgitteralgorithmus wird eine Skalierung mit der CPU-Zeit von $O(N^2)$ erreicht, im Unterschied zu typischen Implementierungen von Ebene-Wellen-Methoden, die mit $O(N^2 \log_2 N)$ skalieren. Zusätzlich erlaubt der geringe Kommunikationsaufwand eine äußerst effiziente Parallelisierung. Eine ausführliche Beschreibung des Finite-Differenzen-Ortsraumprogrammes findet man in der Literatur [1, 52] bzw. im Internet [53]. Wir werden daher nur die für uns wichtigsten Aspekte ansprechen.

Wie schon zuvor diskutiert, kann ein physikalisches System durch ein System orthogonaler Einteilchen-Wellenfunktionen $\psi_n, n = 1, \dots, N$ die das Kohn-Sham-Energiefunktional (II-1) minimieren beschrieben werden. Die Kohn-Sham-Gleichung (II-5) für Bloch-Funktionen im Ortsraum für beliebige k -Punkte lautet nun

$$\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + i\mathbf{k} \cdot \nabla \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} |\mathbf{k}|^2 \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{IV-1})$$

Der Ortsraum wird durch diskrete Punkte beschrieben, die auf einem Ortsraum-Gitter der Form

$$\mathbf{r}(i, j, k) = ih_1 \mathbf{n}_1 + jh_2 \mathbf{n}_2 + kh_3 \mathbf{n}_3 \quad \text{mit} \quad i = 1, \dots, N_1, \quad j = 1, \dots, N_2, \quad k = 1, \dots, N_3, \quad (\text{IV-2})$$

liegen. Die Anzahl der Stützstellen für jede der drei unabhängigen Basisvektoren ist N_1, N_2, N_3 . Die dazugehörige Gitterdiskretisierung, also der Abstand der Stützstellen zueinander ist $h_{i,j,k} = \text{Basisvektor}_{i,j,k} / N_{i,j,k}$. Anstatt den Kohn-Sham-Hamiltonian in herkömmlicher Finite-Differenzen-Methode auszuwerten [54], wird ein Mehrstellenverfahren vierter Ordnung [55] verwendet. Damit ist ein Eigenwertproblem der Form

$$\left\{ \frac{1}{2} L_{Mehr} + B_{Mehr} \left[i\mathbf{k} \cdot \nabla + \frac{1}{2} |\mathbf{k}|^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \right\} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} B_{Mehr} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{IV-3})$$

zu lösen, mit den Mehrstellenoperatoren

$$L_{Mehr} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1,3} \left[\frac{4}{h_i^2} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{1}{3h_i^2} \sum_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=h_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') - \frac{1}{6h_i^2} \sum_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=\sqrt{2}h_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \right] \quad (\text{IV-4})$$

$$B_{Mehr} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{12} \sum_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=h_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}'). \quad (\text{IV-5})$$

Ausschließlich nächste und übernächste Stützstellen sind für die Auswertung dieses Schemas erforderlich, womit die Kommunikation in einem parallelen Programmcode drastisch reduziert werden

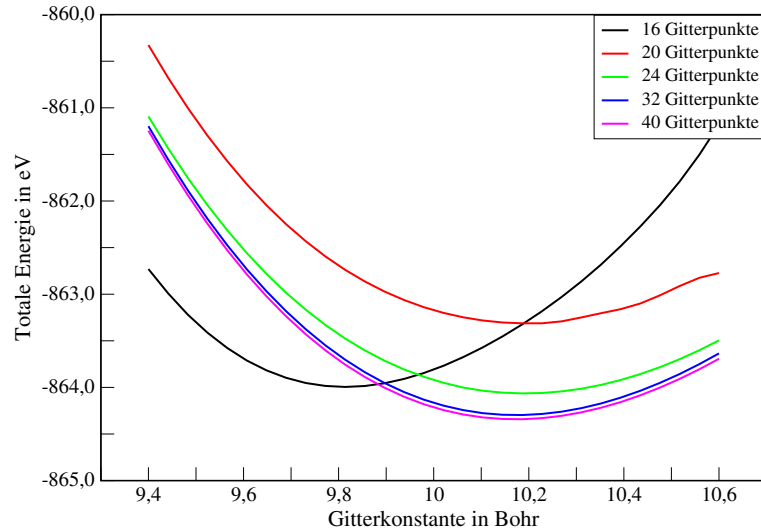


Abbildung IV.1: Gesamtenergie für verschiedene Gitterdiskretisierungen für einen 8-Atom Siliziumkristall, $h_1 = h_2 = h_3 = h$.

kann, bzw. eine hocheffiziente Parallelisierung des Programms überhaupt möglich ist. Die Genauigkeit des Verfahrens ist dennoch um eine Ordnung höher als ein äquivalentes Finite-Differenzen-Schema. Tatsächlich ist der Fehler des Verfahrens von der Ordnung $O(\text{Max}(h_{i,j,k})^4)$, also abhängig von der maximalen Gitterdiskretisierung $h = \text{Max}(h_{i,j,k})$, die äquivalent zu einem Ebene-Wellen Abschnidevektor \mathbf{G}_{max} von $2(\pi/h)^2 = \mathbf{G}_{\text{max}}^2$ ist. Das konkret zu beschreibende physikalische System bedingt eine Gitterdiskretisierung die hinreichend klein ist, um die Physik des Systems korrekt wiederzugeben. Andererseits ist natürlich ein möglichst großes h wünschenswert, um die numerischen Anforderungen zu reduzieren. So ist zum Beispiel für die stark lokalisierten Valenzelektronen von Diamant eine Gitterdiskretisierung $h = 0.21a.u.$ erforderlich, hingegen für Silizium $h = 0.423a.u.$ ausreichend¹.

Die tatsächlich zu verwendeten Werte für h hängen aber nicht ausschließlich von den auftretenden Atomarten ab, sondern mittelbar auch vom verwendeten Pseudopotential². Neben den häufig verwendeten Pseudopotentialen von Hamann [56] ist es oft günstig, Pseudopotentiale nach dem Schema von Troullier und Martins [57] einzusetzen. Zumindest für Elemente mit niedriger Ordnungszahl sind diese häufig „weicher“ und benötigen daher weniger Stützstellen. Für die Erzeugung von Pseudopotentialen haben wir ein entsprechendes Programm des Fritz-Haber-Institutes verwendet [58]. Trotz der damit recht einfachen Generierung von Pseudopotentialen, muß die Auswahl und Erzeugung sorgfältig erfolgen. Insbesondere müssen die Pseudopotentiale die entsprechenden Eigenwerte des atomaren Gesamt-Elektronensystems in einer *ab initio* Rechnung korrekt wiedergeben. Weiterhin ist darauf zu achten, daß unphysikalische Zustände, sog. Ghost-States, nicht auftreten [59]. Letzten Endes wird man Pseudopotentiale und Gitterdiskretisierung so zu wählen haben, daß ein möglichst geringer numerischer Aufwand ausreichend zur Beschreibung des echten physikalischen Systems ist. In Bild IV.1 haben wir die Gesamtenergie einer 8-Atom Siliziumzelle über der Gitterkonstante für verschiedene Anzahl von Stützstellen aufgetragen. Nicht nur die Lage des Minimums der Gesamtenergie, auch dessen absoluter Wert sind dabei von der verwendeten Gitterdiskretisierung $h = \text{Gitterkonstante}/\text{Stützstellen}$ abhängig. Bei 32 bzw. 40 Stützstellen ist im Prinzip vollständige Konvergenz erreicht, hingegen sind 16 Stützstellen für eine genaue Beschreibung nicht ausreichend. Zur Bestimmung der Gleichgewichtsgitterkonstante und des Kompressionsmoduls haben wir die Gesamtenergie an die Murnaghan-Zustandsgleichung gefittet [60]. Die Resultate für die drei Kriterien Gitterkonstante, Kompressionsmodul und Bandlücke sind für den Gleichgewichtsfall von Silizium

¹Wir rechnen durchgängig mit atomaren Einheiten. 1 Bohr(a.u.) = 0.529177 Å.

²Wir beschränken uns auf normerhaltende Pseudopotentiale.

Anzahl Stützstellen	16	20	24	32	40	Exp.
Gitterkonstante, a.u.	9.801	10.198	10.190	10.174	10.175	10.260
Kompressionsmodul, GPa	161.5	89.3	90.6	95.0	96.0	99.0
Bandlücke bei Γ , eV	0.423	0.613	0.59	0.586	0.588	1.17

Tabelle IV.1: Theoretische Gitterkonstante, Kompressionsmodul und Bandlücke für Silizium für verschiedene Gitter; Experiment aus [61].

in Tabelle IV.1 zusammengestellt. Wie man sieht, weichen die berechneten, konvergierten Werte für Kompressionsmodul und Gitterkonstante nur wenig vom experimentellen Ergebnis ab. Die große Diskrepanz bei den Bandlücken ist nicht auf mangelnde numerische Qualität zurückzuführen, sondern zu erwarten im Rahmen einer Dichtefunktionalrechnung. Wir besprachen dies bereits ausführlich in den vorangegangenen Kapiteln. Mit einer entsprechenden *GW*-Korrektur (III–71) von ca. 0.6eV wird der experimentelle Wert richtig wiedergegeben. Obwohl bereits bei 20 Stützstellen eine hinreichend gute Konvergenz erreicht zu sein scheint, haben wir, um sicher zu gehen, alle Rechnungen für Silizium mit 24 Stützstellen oder mehr durchgeführt. Die hier beschriebene Vorgehensweise hinsichtlich der Konvergenz des Ortsraumgitters haben wir in ähnlicher Form für alle betrachteten Materialien durchgeführt und mit den so erhaltenen Werten für Gitterkonstante und Gitterdiskretisierung weitergerechnet.

IV.2 k-Raum Integration

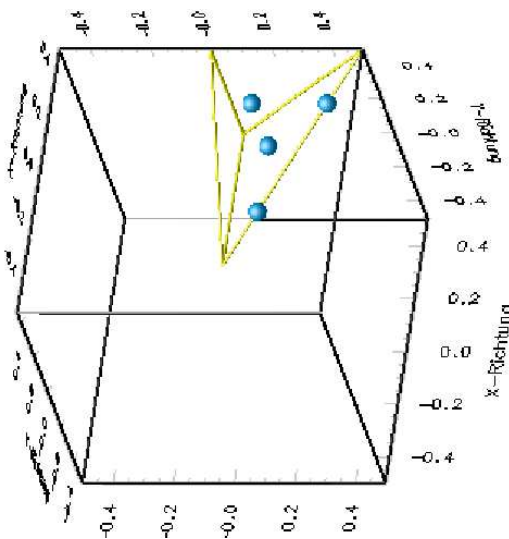


Abbildung IV.2: Irreduzibler Teil der BZ eines einfachkubischen (sc) Kristalls (wie etwa bei der Beschreibung von Silizium in nichtprimitiver 8-Atomzelle). Die blauen Punkte deuten einen speziellen k-Punkt-Satz mit vier Punkten in der IBZ an.

Bei der Berechnung der Selbstenergie, bei der Berechnung der dielektrischen Funktion und bei der Bestimmung des Elektron-Loch-Hamiltonians sind Integrationen über den gesamten reziproken Raum auszuführen. Die Integration zerfällt dabei in Summen über die Vektoren des reziproken Gitters, sowie eine k -Punkt-Integration in der ersten Brillouin-Zone. Auch die Valenzelektronen-Ladungsdichte muß über alle besetzten Zustände und damit über eine k -Raum-Integration bestimmt werden. Die k -Raum-Integration der ersten Brillouin-Zone sollte dabei unter möglichst effizienter Ausnutzung der Symmetrien vollzogen werden. In der Praxis wird dieses Integral durch eine Summe von diskreten k -Punkten ersetzt, die speziell, der Symmetrie des Systems entsprechend, gewählt werden. Für Größen, die die volle Symmetrie des Kristalls besitzen, z.B. Elektronendichte und Gesamtenergie haben wir spezielle k -Punkte nach dem Schema von Monkhorst und Pack gewählt [62], die im allgemeinen sehr gute Ergebnisse gewährleisten.

Der Fehler bei der Ersetzung der k -Punkt-Integration durch eine Summe an speziellen Punkten für die Ladungsdichte, ist nach Evarestov und Smirnov [63] proportional zum Überlapp der Wannier-Funktionen $w(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = N_{\mathbf{R}}^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ an verschiedenen Gittervektoren \mathbf{R} . Da Wannier-Funktionen per Konstruktion um die Gittervektoren \mathbf{R} lokalisiert sind, ist der Fehler schon für wenige

Anzahl k-Punkte	1	4	10	20	35
Gesamtenergie, eV	-863.405	-864.065	-864.071	-864.070	-864.070
Bandlücke bei Γ , eV	0.5665	0.5905	0.5913	0.5913	0.5914

Tabelle IV.2: Gesamtenergie und Bandlücke für Silizium bei verschiedenen k-Punktsätzen

spezielle k-Punkte vernachlässigbar³. So sind für primitive fcc-Gitter 10 spezielle k-Punkte ausreichend [64], während wir für eine sc-8-Atom-Zelle mit 4 k-Punkten im irreduziblen Anteil der BZ auskommen (Tabelle IV.2). Bei stärker lokalisierten Systemen kann die Anzahl der k-Punkte in der Regel weiter reduziert werden. Für vollständig lokalisierte Systeme ohne Banddispersion ist lediglich 1 k-Punkt notwendig. Dementsprechend haben wir alle unsere Rechnungen für Moleküle nur mit dem Gamma-Punkt durchgeführt.

Die Berechnung von Oberflächen erfolgt mit Hilfe der Superzellenmethode. Hierbei besteht die Elementarzelle des künstlichen Kristalls zumeist aus einem in z-Richtung stark gestreckten Quader, genauer einem orthorhombischen Kristall, der neben einigen atomaren Lagen die die Oberfläche beschreiben auch hinreichend viel Vakuum enthält, um Wechselwirkungen zwischen Nachbarzellen in z-Richtung zu unterbinden. Die damit verbundene Brillouin-Zone ist nun stark gestaucht und in guter Näherung als zwei-dimensionales Rechteck mit den k-Punkten $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$ zu betrachten. Abhängig von der Punkt-Symmetrie der Oberfläche ist der irreduzible Teil durch die speziellen Punkte Γ, J, K, J' , mindestens aber wegen der Zeitumkehrsymmetrie auf die Hälfte der Brillouin-Zone begrenzt.

Für die Berechnung von optischen Spektren genügt die Beschränkung auf wenige k-Punkte meist nicht mehr. Lediglich bei Systemen mit geringer Banddispersion ist die Verwendung von wenigen, bzw. nur einem k-Punkt möglich. Bei Kristallen und Oberflächen hingegen sind, abhängig vom Sy-

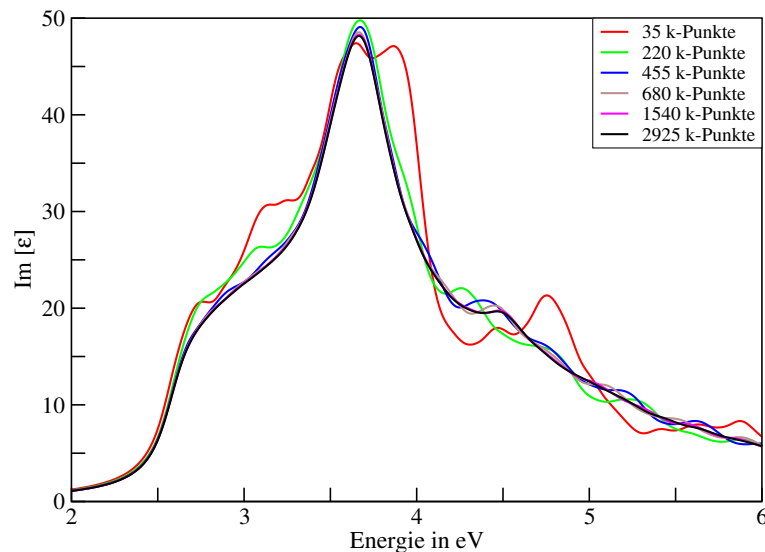


Abbildung IV.3: DFT-LDA Spektren von Silizium für verschiedene k-Punktsätze des irreduziblen Teils der Brillouin-Zone; Verbreiterung $\eta = 0.1 \text{ eV}$.

stem, bis zu einige Tausend k-Punkte für ein konvergiertes Spektrum erforderlich. In Bild IV.3 vergleichen wir den Einfluß des k-Punktsatzes auf die Konvergenz des DFT-LDA-Spektrums von Silizium. Das Kürzel DFT-LDA-Spektrum meint hier und im folgenden den Imaginärteil der dielektrischen Funktion in unabhängiger Teilchenapproximation, Gleichung (III–25), in Kohn-Sham, also DFT-LDA-Approximation. Wie man sieht, weist das Spektrum⁴ für 35 k-Punkte noch beträchtliche

³Dies gilt nicht für Metalle. Hier muß der k-Punktsatz wesentlich größer sein, da die Gestalt der Fermi-Oberfläche korrekt abgebildet werden muß.

⁴Da kubische Kristalle wie Silizium optisch isotroph sind, ist die Beschränkung auf die IBZ ausreichend mit $\varepsilon = [\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}]/3$. Allgemein muß aber die volle BZ verwendet werden.

Abweichungen vom konvergierten Resultat auf. Auch für 220 k-Punkte ist die Konvergenz noch nicht erreicht, dies gelingt erst für 455 und mehr k-Punkte. Der Grund für diese doch recht große Anzahl von benötigten k-Punkten ist darin zu sehen, daß für ein optisches Spektrum wegen der Energieerhaltung über Dirac'sche δ -Funktionen, oder wie hier bei Berücksichtigung einer Lebensdauererweiterung, über relativ stark gepeakte Funktionen zu integrieren ist.

Die Verwendung von einigen hundert k-Punkten ist für ein konvergiertes Spektrum in der Näherung unabhängiger Teilchen (III–25) normalerweise unproblematisch. Dies ändert sich bei der Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten (III–41); hier ist der Rang der Exzitonenmatrix $Rang = N_k N_c N_v$ der begrenzende Faktor. Eine Möglichkeit dieses Problem einzugrenzen, ist die Berücksichtigung von Symmetrien und damit die Beschränkung auf Teile, bzw. den irreduziblen Teil der Brillouin-Zone (III–59). Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von zufälligen k-Punkten in der vollen Brillouin-Zone. Diese haben den Vorteil, daß sie einerseits ebenso schnell und für größere k-Punktsätze sogar schneller konvergieren wie entsprechend viele äquidistante k-Punkte im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone, andererseits aber die volle Brillouin-Zone abdecken und damit die Berechnung von Vielteilcheneffekten ohne weitere Symmetriebetrachtungen erlauben.

Bei der Berechnung der Selbstenergie (III–90,III–91) ist die Reduktion der Brillouin-Zone auf ihren irreduziblen Anteil nicht mehr möglich. Aufgrund der Summation über \mathbf{k}' und $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ kann die Summation bestenfalls auf die sogenannte kleine Gruppe des Vektors \mathbf{k} reduziert werden [65]. Da die numerische Implementation der Berechnung der Selbstenergie, zumindest für Kristalle und Oberflächen, mit einer dielektrischen Modellfunktion äußerst effizient ist und darüber hinaus Symmetrien an Oberflächen oft nicht vorhanden sind, haben wir die Brillouin-Zonen-Integration in der kompletten Brillouin-Zone mit 8 bzw. 64 äquidistanten k-Punkten durchgeführt. Für die Blochintegrale verwendeten wir eine hocheffiziente Fast-Fourier-Transformation, so daß selbst für größere Oberflächenzellen die Berechnung der Selbstenergie in wenigen Stunden zu bewältigen war. Für Moleküle vereinfacht sich die Brillouin-Zonen-Integration wiederum nur auf den Gamma-Punkt. Zu erwähnen bleibt noch, daß wir die Divergenz des Coulomb-Potentials in der Selbstenergie (III–90,III–91) und im Kern des Exzitonenhamiltonians (III–43) mit Hilfe des Mittelwertsatzes der Integralrechnung numerisch ausgewertet haben

$$C = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \frac{B(\mathbf{q})B^*(\mathbf{q})}{q^2} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{B(\mathbf{q})B^*(\mathbf{q})}{q^2} + B(\mathbf{q} = 0)B^*(\mathbf{q} = 0) \int_{V_{BZ}/N_k} d\mathbf{q} \frac{1}{q^2} \quad (\text{IV-6})$$

mit V_{BZ} als Volumen der Brillouin-Zone und N_k die Anzahl der k-Punkte.

IV.3 Berechnung optischer Spektren mit Vielteilcheneffekten

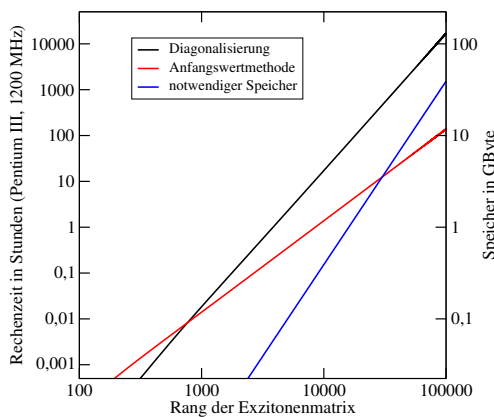


Abbildung IV.4: Benötigte Rechenzeit und Speicher für optischen Spektren mit Vielteilcheneffekten.

Wie wir schon oben ausgeführt haben, ist die Berechnung von optischen Spektren mit Vielteilcheneffekten durch eine Diagonalisierung des Exzitonenhamiltonians, Gleichung(III–44), eine exakte, gleichwohl aber nur für kleine Systeme praktikable Lösung. Die Berechnung mittels Anfangswertproblems wird hingegen nur exakte Lösung für beliebig kleinen Zeitschritt sein. Dennoch ist der Fehler für ein Spektrum für hinreichend kleinen, endlichen Zeitschritt vernachlässigbar gering. Wir finden also ein quasi exaktes optisches Spektrum mit Hilfe des Anfangswertproblems, ohne die Eigenvektoren und Eigenwerte des Paarhamiltonians überhaupt zu bestimmen. Diese nahezu exakte Approximation ermöglicht es erst, Spektren mit Vielteilcheneffekten von größeren Systemen zu berechnen. Tatsächlich wird der numerische

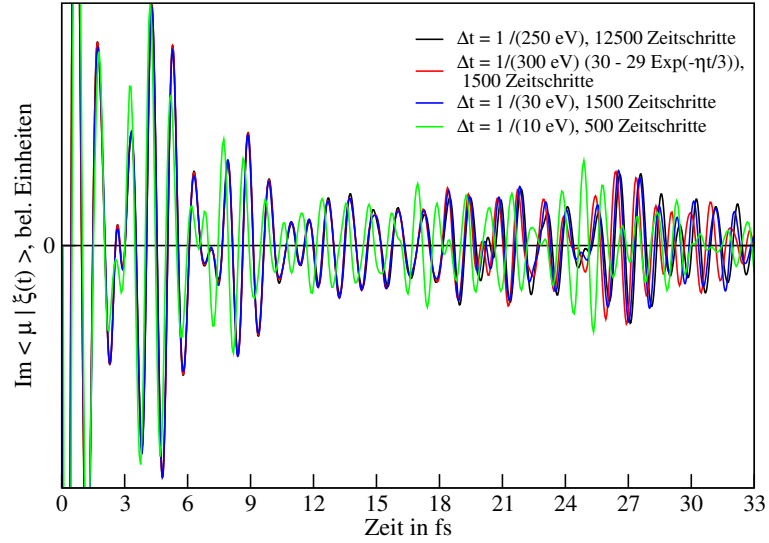


Abbildung IV.5: Imaginärteil Skalarprodukt $\langle \mu | \xi(t) \rangle$ für verschiedene Zeitschritte Δt ; 8-Atom Siliziumzelle, 216 zufällige k-Punkte, Verbreiterung $\eta = 0.1 \text{ eV}$.

Aufwand von etlichen Wochen oder Monaten für die Diagonalisierung auf wenige Stunden oder Tage reduziert, Bild IV.4. Überdies ist es möglich die Matrix-Vektor-Multiplikation einfach und effizient zu parallelisieren, wobei die Effizienz der Parallelisierung mit der Größe der Matrix noch zunimmt. Der limitierende Faktor bei der Berechnung ist damit nur noch der zur Verfügung stehende Speicher des Computers, da die Matrix für eine effiziente Matrix-Vektor-Multiplikation vollständig im Speicher verfügbar sein muß⁵. Die hier für optische Spektren verwendete Methode der Lösung mittels Anfangswertproblems ist im Prinzip auch auf andere stationäre Probleme wie etwa die Lösung der Schrödingergleichung anwendbar [66].

Wir vergleichen im Folgenden die numerischen Bedingungen für die Berechnung von optischen Spektren mit Vielteilcheneffekten. Als Testsystem verwenden wir eine 8-Atom Siliziumzelle mit 216 zufälligen k-Punkten. In Bild (IV.5) ist die Zeitentwicklung des Skalarproduktes $\langle \mu | \xi(t_n) \rangle$, Gleichung (III–48), für vier verschiedene Zeitschritte Δt aufgetragen. Die Norm des Exzitonenhamiltonians ist ungefähr durch den energetisch höchsten Übergang $|\varepsilon_c^{\text{OP}}(\mathbf{k}) - \varepsilon_v^{\text{OP}}(\mathbf{k})|$ gegeben. Damit muß der Zeitschritt kleiner als diese Energie $\Delta t < 1/|\varepsilon_c^{\text{OP}}(\mathbf{k}) - \varepsilon_v^{\text{OP}}(\mathbf{k})|$ sein, andernfalls würde das Skalarprodukt schon nach wenigen Schritten divergieren (siehe auch Abschnitt III.1.5). Aber auch für einen Zeitschritt der hinreichend klein ist, um nicht zu divergieren, ist das Skalarprodukt nicht notwendigerweise exakt. Abhängig von Zeitschritt und Norm beginnt das Skalarprodukt vom wahren Wert abzuweichen; für $\Delta t = 1/(10 \text{ eV})$ ist die Abweichung schon für 3 fs beträchtlich, während sie für adaptiven und $\Delta t = 1/(30 \text{ eV})$ Zeitschritt erst bei 20 fs signifikant wird⁶. Obwohl die Abweichungen für diese beiden Zeitschritte ab 20 fs vergleichbare Größe haben, sind die damit berechneten Spektren recht verschieden, Bild IV.6. Sowohl für adaptiven Zeitschritt als auch für $\Delta t = 1/(250 \text{ eV})$ sind Abweichungen zum exakten Spektrum kaum feststellbar. Für $\Delta t = 1/(30 \text{ eV})$ hingegen gibt es beträchtliche Abweichungen derart, daß spektrales Gewicht unterhalb der halben maximal auftretende Frequenz $\hbar\omega < \|H\|/2 \approx 4 \text{ eV}$ verstärkt und spektrales Gewicht oberhalb dieser Schranke geschwächt wird. Weiterhin tritt eine Frequenzverschiebung $\Omega = \arcsin(\omega\Delta t)/\Delta t$ auf. Beide Effekte sind deutlicher noch im Spektrum für $\Delta t = 1/(10 \text{ eV})$ feststellbar, Bild IV.6. Das spektrale Gewicht für höhere Frequenzen ist hier sogar ins Negative verschoben, was natürlich ein unphysikalisches Resultat ist. Für die Abweichungen der Spektren gibt es leider keinen einfachen Zusammenhang den wir zur Kor-

⁵Ein kontinuierliches Einlesen des momentan benötigten Teils würde die Effizienz um Faktor 10..100 verringern.

⁶Da Frequenzen in der Regel durch Multiplikation mit \hbar als Energie diskutiert werden, benutzen wir neben echten Zeiten (fs) auch Zeitintervalle die durch reziproke Energien ausgedrückt werden

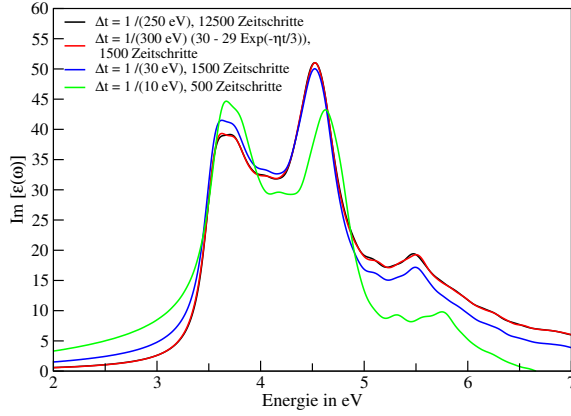


Abbildung IV.6: Spektren für verschiedene Zeitschritte Δt ; 8-Atom Siliziumzelle, 216 zufällige k-Punkte, Verbreiterung $\eta = 0.1 \text{ eV}$

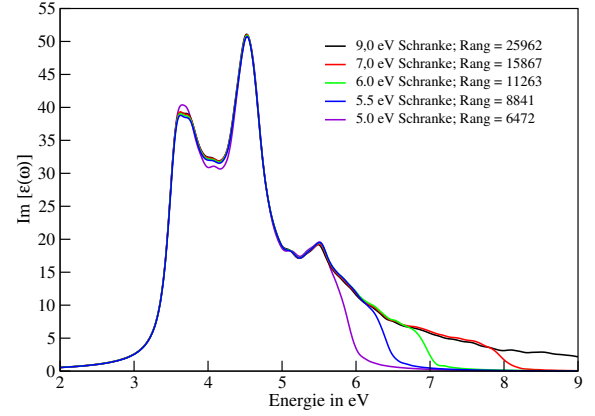


Abbildung IV.7: Einfluß des Abschneidekriteriums auf das optische Spektrum; 8-Atom Siliziumzelle, 216 zufällige k-Punkte, Verbreiterung $\eta = 0.1 \text{ eV}$

rektor hätten nutzen können. Zwar ist es immer möglich mit sehr kleinem Zeitschritt zu rechnen, dies würde aber die Effizienz der Methode um einiges schmälern. Eine Möglichkeit mit relativ wenigen Zeitschritten auszukommen, aber dennoch ein genaues Spektrum zu berechnen, stellt ein adaptiver Zeitschritt dar. Da die Fouriertransformation des Skalarproduktes (III–48) exponentiell gedämpft ist, wird das Spektrum durch die Zeitentwicklung für kleine Zeiten dominiert werden. Es ist daher sinnvoll, den Fehler für kleine Zeiten zu minimieren. Bei gleichbleibender Anzahl von Zeitschritten kann dies natürlich nur auf Kosten der größeren Zeiten geschehen. Einen konstanten kleinen Zeitschritt zu wählen bei gleichbleibender Anzahl von Zeitschritten, also die für die Fouriertransformation benötigte obere Schranke abzusenken, führt leider nicht zum Ziel. Die dadurch aufgenommene Stufenfunktion führt bekanntermaßen zum Auftreten von unphysikalischen Oberschwingungen, die die Qualität des Spektrums wiederum verschlechtern. Die für die Fouriertransformation zu verwendende obere Schranke erhalten wir aus der Bedingung, daß der vernachlässigte Teil der Integration klein gegenüber dem betrachteten Anteil ist.

$$\int_0^{\infty} dt e^{-\eta t} = \frac{1}{\eta} \int_0^{\infty} dt \frac{d}{dt} e^{-\eta t} = \frac{1}{\eta} = \int_0^{T_{\text{Max}}} dt e^{-\eta t} + \int_{T_{\text{Max}}}^{\infty} dt e^{-\eta t} = \frac{1}{\eta} [1 - e^{-\eta T_{\text{Max}}}] \quad (\text{IV-7})$$

Bei einer Wahl von $\eta T_{\text{Max}} = 5$ akzeptieren wir einen Fehler von $e^{-\eta T_{\text{Max}}} = 0.00674$, also deutlich unter 1%. Damit ist auch die Anzahl der Zeitschritte $n \cdot \Delta t = T_{\text{Max}} = 5/\eta$ festgelegt, die für typische Probleme um die Eintausend beträgt.

Um die beträchtlichen numerischen Anforderungen einer Rechnung mit Vielteilcheneffekten weiter zu reduzieren, haben wir ein Abschneidekriterium für die verwendeten Bandpaare c, v benutzt. Bandpaare mit einer Energie oberhalb dieser Schranke $|\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\mathbf{k}) - \varepsilon_v^{\text{LDA}}(\mathbf{k})| > E_{\text{Schranke}}$ wurden in den Rechnungen nicht berücksichtigt. Dementsprechend wird die komplette Zeile und Spalte des Exzitonenhamiltonians mit diesem Bandpaar auf der Hauptdiagonalen vernachlässigt. Dieses Abschneiden der höheren Übergangsenergien beeinflusst das Spektrum unterhalb der Schranke kaum, Bild IV.7, dagegen ist die mögliche Reduktion des Rangs der Exzitonenmatrix beträchtlich. Für Silizium zum Beispiel kann die Matrix um über 80% verkleinert werden, für Diamant immerhin noch um über 60%. Es muß allerdings darauf geachtet werden, daß die Schranke exzitonsche Wechselwirkung zwischen Bandpaaren nicht beeinträchtigt, wie es beim Spektrum mit Schranke von 5.0 eV bereits zu sehen ist, Bild IV.7. Weiterhin ist das Abschneiden des Spektrums nur für den (uns interessierenden) Imaginärteil zulässig, wegen der Oszillatorstärkesummenregel wäre der Realteil immer unterschätzt.

V Optik von Halbleiterkristallen und Oberflächen

In diesem Kapitel werden wir die zuvor ausgeführte Theorie auf verschiedene Halbleiterkristalle und Oberflächen anwenden. Bereits vor einigen Jahren konnte von Albrecht *et al.* das optische Spektrum unter Einbeziehung von Vielteilcheneffekten für kristallines Silizium berechnet werden [9], von Benedict *et al.* für Silizium, Germanium, GaAs, LiF und MgO [11, 12] sowie von Rohlfing *et al.* für GaAs und LiF [13]. Wir konnten dann erstmalig diese Methode für die Berechnung der optischen Eigenschaften von Oberflächen anwenden [40, 41]. Diese Erweiterung war insbesondere möglich, da wir anstatt der sonst üblichen Diagonalisierung¹ des Exzitonenhamiltonians das Spektrum mittels Anfangswertproblems bestimmten.

V.1 Halbleiterkristalle

Die Berechnung der optischen Eigenschaften von Kristallen unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten folgt den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Methoden. Für die Berechnung des Exzitonenhamiltonians (III–43, III–44) und der Selbstenergie (III–88, III–89) verwenden wir anstatt einer dielektrischen Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen die diagonale dielektrische Modellfunktion von Bechstedt *et al.* [48]. Diese Funktion (III–101) bietet wesentliche Vorteile gegenüber einer echt zu berechnenden dielektrischen Funktion. Die Berechnung und Invertierung von $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega = 0)$ die für zahlreiche Werte von \mathbf{q} erfolgen muß, ist recht aufwendig. Insbesondere muß die Anzahl der verwendeten Leitungsbänder hinreichend groß sein, um die Vollständigkeit der Wellenfunktionen und damit die Oszillatorstärkesummenregel für die dielektrischen Matrizen zu gewährleisten. Andernfalls würde die dielektrische Matrix unterschätzt [68] und exzitonische Effekte überschätzt werden. Auch bei Verzicht von Lokalfeldeffekten und der Verwendung einer diagonalen dielektrischen Funktion, muß die Vollständigkeit der Wellenfunktionen gesichert sein, was die Rechnung in jedem Fall aufwendig macht. Dieses Problem besteht bei Verwendung einer dielektrischen Modellfunktion natürlich nicht, da ε_0 als Parameter (III–101) der Abschirmung explizit einfließt. Dennoch darf nicht übersehen werden, daß die Verwendung einer dielektrischen Modellfunktion eine beträchtliche Vereinfachung darstellt, die sicher nicht bei allen Systemen zum Erfolg führen wird.

Wir untersuchen im folgenden die optischen Spektren von Silizium-, Diamant-, Galliumarsenid-, Galliumphosphid- und Indiumphosphidkristallen. Alle diese Halbleiter liegen in Diamant-, bzw. Zinkblendestruktur vor und sind sich von den numerischen Anforderungen und Parametern sehr ähnlich. Eine Ausnahme ist Diamant, bei dem die numerischen Anforderungen wegen der geringen Größe der Atomrümpfe und damit einem feineren Ortsraumgitter, sowohl für die DFT-LDA als auch für die Vielteilchenrechnungen höher sind. Gleichwohl bleibt die prinzipielle Vorgehensweise bei allen diesen Kristallen dieselbe, wir werden daher das Silizium als Beispiel genauer untersuchen, während wir für die übrigen Kristalle die Ergebnisse nur knapp präsentieren. Aus numerischen Gründen die sich aus der Verwendung des Ortsraumprogrammes ergeben, simulieren wir alle Kristalle in einer nichtprimitiven sc-8-Atomzelle, anstatt in der sonst üblichen primitiven fcc-Einheitszelle mit zwei Atomen. Die Anzahl der Stützstellen und die Gitterkonstante wurden nach obiger Vorgehensweise, Abschnitt IV.1, bestimmt. Für die dielektrische Konstante nehmen wir die entsprechenden experimentellen Werte [61]. Die für die Rechnungen verwendeten Parameter können Tabelle (V.1) entnommen werden.

¹Benedict *et al.* verwenden Haydock's Rekursionsmethode [67] die als Randwertproblem ebenfalls nur Matrix-Vektor-Operationen benötigt.

	Silizium	Diamant	GaAs	GaP	InP
Anzahl Stützstellen	24	32	24	24	24
Gitterkonstante, a.u.	10.164	6.730	10.507	10.176	11.033
dielektrische Konstante ϵ_0	11.3	5.7	10.6	8.96	9.61

Tabelle V.1: verwendete Gitterkonstante, dielektrische Konstante und Anzahl der Stützstellen für die untersuchten Kristalle.

V.1.1 Silizium

Silizium liegt in Diamantstruktur vor und ist ein indirekter Halbleiter, mit dem Maximum des Valenzbandes am Γ -Punkt und dem Minimum des Leitungsbandes nahe am X-Punkt. Da wir mit einer nichtprimitiven 8-Atomzelle rechnen, wird die Bandstruktur der fcc-Zelle gefaltet, insbesondere wird der fcc-X-Punkt auf den Γ -Punkt gefaltet, womit in unserer Bandstruktur Silizium zum scheinbar direkten Halbleiter wird. Das Minimum der Leitungsbänder liegt zwischen Γ und X-Punkt am Δ -Punkt. Damit haben wir eine minimale indirekte DFT-LDA-Bandlücke zwischen $\Gamma - \Delta$ von 0.44eV und eine minimale direkte DFT-LDA-Bandlücke zwischen $\Gamma - \Gamma$ von 0.57eV , während die experimentelle Bandlücke bei 1.17eV liegt. Quasiteilchenkorrekturen werten wir mit Hilfe der 64 in der gesamten Brillouinzone gleichverteilten k-Punkte $2\pi/a \times (\pm n/8, \pm n/8, \pm n/8)$, $n = 1, 3$ aus. Wir finden eine Verschiebung am Γ -Punkt von 0.75eV , so daß die LDA-GWA-Bandlücke am Γ -Punkt 1.32eV beträgt. Für die indirekte Bandlücke $\Gamma - \Delta$ erhalten wir 1.16eV . Dies ist zwar eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment, dennoch zeigt die sich, daß der Fehler der LDA-GWA-Energien etwa von der Größe 0.1eV ist. Insbesondere überschätzt unsere vereinfachte Quasiteilchenkorrektur mit dielektrischer Modellfunktion Energien, die nicht in der Nähe der Bandlücke liegen [48], so daß optische Spektren bei höheren Energien etwas blauverschoben sind. In Bild V.1 zeigen wir die Bandstruktur von Silizium in der 8-Atomzelle. Deutlich zu erkennen ist die Wirkung der Quasiteilchenkorrektur auf die Bandstruktur. Während die obersten Valenzbänder praktisch unverändert bleiben, verschieben sich die Leitungsbänder zu höheren Energien. Der Umfang der Verschiebung ist dabei aber selbst energieabhängig und nimmt in der Regel mit größeren Energien zu. Der gleiche Effekt tritt bei den Valenzbändern auf. Die für optische Spektren relevanten direkten Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsbändern finden erst bei Energien oberhalb von 3eV statt. Das optische Spektrum von Silizium wird durch zwei Absorptionsmaxima geprägt, wobei im Experiment das erste Maxima, E_1 bei 3.43eV und das zweite E_2 bei 4.25eV liegt. Bei höheren Energien um 5eV findet sich noch ein deutlich ausgeprägtes Plateau. Vergleicht man das experimentelle Spektrum mit Spektren berechnet

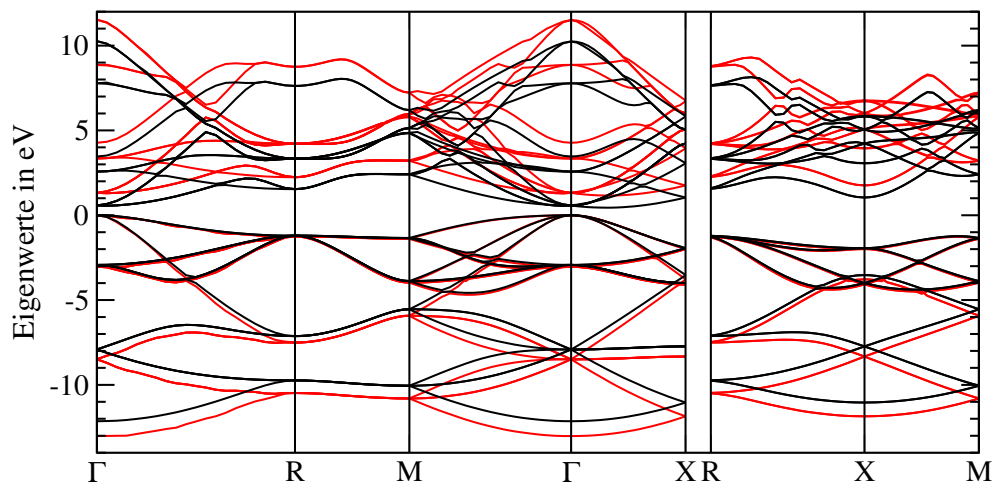


Abbildung V.1: DFT-LDA-Bandstruktur, schwarz, und LDA-GWA-Bandstruktur, rot, für die 8-Atom Siliziumzelle; 16 Valenz und 16 Leitungsbänder; Eigenwerte wurden verschoben, so daß das $\Gamma_{25} = 0$ -Valenzbandmaximum am Energienullpunkt fixiert wurde.

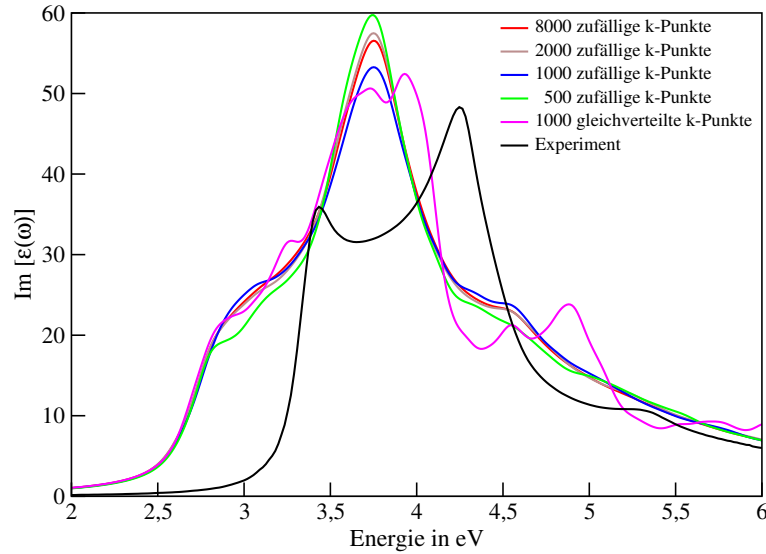


Abbildung V.2: DFT-LDA-Spektren für die 8-Atom Siliziumzelle und experimentelles Spektrum, alle k-Punktsätze decken die volle BZ ab; Verbreiterung $\eta = 0.1\text{eV}$; Experiment aus [69].

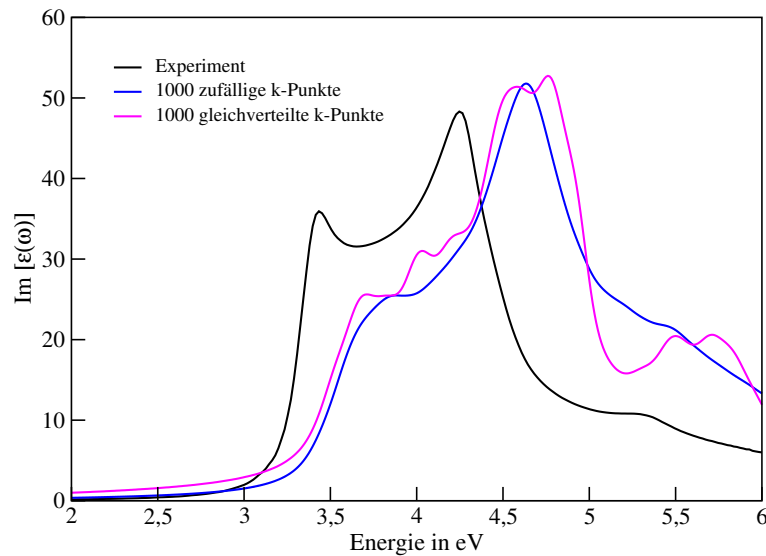


Abbildung V.3: DFT-LDA-Spektren mit Quasiteilchenkorrektur für die 8-Atom Siliziumzelle und experimentelles Spektrum, ; Verbreiterung $\eta = 0.1\text{eV}$; Experiment aus [69].

in der Näherung unabhängiger Teilchen, Bild V.2, so finden sich beträchtliche Differenzen. Deutlich erkennbar ist ein Einsetzen der Absorption bei 0.7eV zu kleinen Energien. Weiterhin wird das im Experiment ausgeprägte E_1 -Maximum um mehr als 35% unterschätzt, lediglich eine Schulter ist bei allen DFT-LDA-Spektren vorhanden. Das E_2 -Maximum hingegen, sowie das bei höheren Energien vorhandene Plateau, werden überschätzt. Die Diskrepanzen zwischen DFT-LDA-Spektren und experimentellen Resultat sind nicht auf ungenügende Konvergenz zurückzuführen, sondern auf den hier nicht berücksichtigten Einfluß von Quasi- und Vielteilcheneffekten. Das Spektrum für 8000 zufällige k-Punkte ist vollständig konvergiert. Tatsächlich wird die Konvergenz schon für eine geringere Anzahl an k-Punkten erreicht; für 2000 k-Punkte etwa sind die Abweichungen zum vollständig konvergierten Spektrum vernachlässigbar. Der für die folgenden Vielteilchenrechnungen verwendete k-Punktsatz²

²Für die übrigen Kristalle verwenden wir aus numerischen Gründen 500 zufällige k-Punkte. Dieser k-Punktsatz ist aber ebenfalls hinreichend konvergiert.

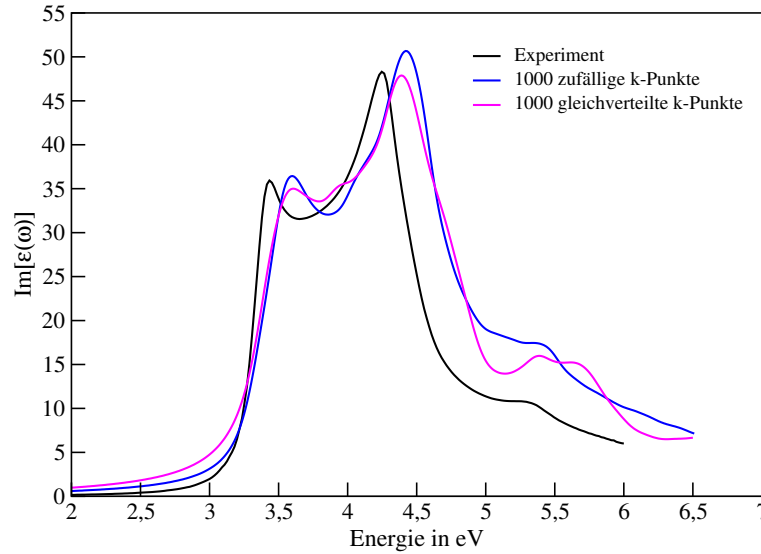


Abbildung V.4: Spektren mit Quasiteilchenkorrektur und exzitonischen Effekten für die 8-Atom Siliziumzelle und experimentelles Spektrum; Verbreiterung $\eta = 0.15\text{eV}$; Experiment aus [69].

mit 1000 zufälligen k-Punkten ist im Prinzip ebenfalls konvergiert, mit einer leichten Unterschätzung des E_2 -Maximums. Bemerkenswert ist, daß das Spektrum für 1000 reguläre k-Punkte und dementsprechend nur 35 im irreduziblen Teil der Brillouinzone³ für Energien unterhalb von 3.7eV erstaunlich nah am konvergierten Resultat liegt. Für diesen k-Punktsatz berechnen wir ebenfalls das Vielteilchenspektrum. Untersucht man die das Spektrum bestimmenden Beiträge, so zeigt sich, daß die Schulter um 3eV von Übergängen um den Gamma-Punkt herrühren, insbesondere auch mit Anteilen der Richtungen $\Gamma - X$ und $\Gamma - R$. Der prominente Absorptionspeak bei 3.75eV ist weniger stark auf ein Gebiet innerhalb der Brillouinzone beschränkt, dennoch sind dessen Beiträge eher am Rand der Brillouinzone konzentriert mit Anteilen in $\Gamma - X$ und $\Gamma - M$ Richtung.

Bei Anwendung der Quasiteilchenkorrektur, also der Berechnung des Spektrums in der Näherung unabhängiger Quasiteilchen, finden wir eine etwas bessere Übereinstimmung mit dem Experiment, Bild V.3. Die berechneten Spektren sind nun um ca. 0.4eV blauverschoben zum Experiment. Das spektrale Gewicht hingegen bleibt nahezu unverändert, insbesondere bleibt die Unterschätzung des E_1 -Maximums bestehen. Die Anwendung der Quasiteilchenkorrektur verbessert die Übereinstimmung mit dem Experiment qualitativ, eine quantitativ richtige Beschreibung gelingt allerdings nicht. Um dies zu erreichen, benötigen wir eine Umverteilung des spektralen Gewichts, die nur möglich durch Berücksichtigung der Wechselwirkung der Quasiteilchen untereinander, also der Einbeziehung von exzitonischen Effekten, ist. Weiterhin werden wir die für die makroskopische dielektrische Funktion relevanten Lokalfeldeffekte einbeziehen, die, wie gezeigt, als Austauscheffekte in dem hier verwendeten Formalismus auftreten. Berechnen wir das Spektrum unter Einbeziehung dieser Effekte, so finden wir eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment, Bild V.4. In der Tat, bedenkt man die teilweise beträchtlichen Approximationen, wie die Vernachlässigung der dynamischen Beiträge im Quasiteilchenformalismus und in der Bethe-Salpeter-Gleichung, die Verwendung einer diagonalen dielektrischen Modellfunktion, sowie die Näherungen im Exzitonhamiltonian selbst, so ist die Übereinstimmung mit dem Experiment bemerkenswert. Bei Einbeziehung der Vielteilcheneffekte findet eine Umverteilung von spektralem Gewicht von höheren Energien zu tieferen statt. Insbesondere werden das E_2 -Maximum und das bei noch höheren Energien liegende Plateau abgeschwächt, während das E_1 -Maximum verstärkt wird. Die attraktive Elektron-Loch-Wechselwirkung

³Mit 24 Symmetrioperation im Kristall sollten 840 reguläre k-Punkte 35 im irreduziblen Teil der BZ entsprechen. Einige dieser Punkte liegen aber auf dem Rand der IBZ, bzw. sind höher gewichtet, so daß diese Diskrepanz zustande kommt.

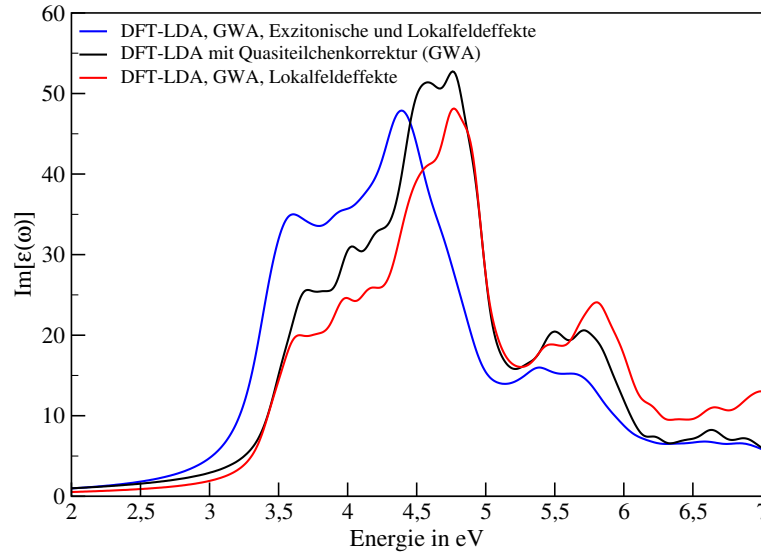


Abbildung V.5: Einfluß von exzitonischen Effekten und Lokalfeldeffekten auf das Spektrum für die 8-Atom Siliziumzelle; 1000 gleichverteilte k-Punkte.

bewirkt weiterhin eine Reduzierung der optischen Bandlücke und damit eine Verschiebung des gesamten Absorptionsspektrums zu tieferen Energien. Dennoch bleiben aufgrund der Überschätzung der Quasiteilchenkorrekturen das E_1 - und E_2 -Maximum etwas blauverschoben. Bemerkenswert ist bereits die gute Übereinstimmung für 1000 gleichverteilte k-Punkte mit dem Experiment. Insbesondere verschwindet die Doppelpeakstruktur des E_2 -Maximums vollständig, lediglich bei höheren Energien gibt es wegen der ungenügenden Konvergenz deutlichere Abweichungen.

Interessant ist der Vergleich der einzelnen Beiträge des Exzitonenhiltonians auf das Spektrum. In Bild V.5 haben wir den Einfluß der einzelnen Beiträge auf das Spektrum für 1000 gleichverteilte k-Punkte dargestellt. Der dominante diagonale Anteil des Exzitonenhiltonians beschreibt das Spektrum in der Näherung unabhängiger Quasiteilchen, für das die Exzitonischen- und Lokalfeldeffekte eine „Störungen“ mit unterschiedlichen Vorzeichen darstellen. Der Einfluß der Lokalfeldeffekte auf das Spektrum ist relativ gering, es findet eine spektrale Umverteilung von kleineren zu größeren Frequenzen statt, die mit einer geringen Blauverschiebung einhergeht. Die Umverteilung ist dabei erstaunlich monoton, unterhalb von 5 eV wird spektrales Gewicht nahezu einheitlich reduziert um dies oberhalb von 5.5 eV wieder hinzuzufügen. Die exzitonischen Effekte haben auf das Spektrum einen wesentlich größeren Einfluß. Auch hier findet eine Umverteilung statt, diese ist aber nicht uniform sondern zustands-, bzw. energieabhängig und bewirkt eine deutliche Veränderung des Spektrums. Der attraktiven Charakter der Elektron-Loch-Wechselwirkung bewirkt darüberhinaus eine Rotverschiebung des gesamten Spektrums von $0.1\ldots 0.2\text{ eV}$. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die gemeinsame Berücksichtigung von Quasiteilchen- und Vielteilcheneffekten die qualitative und quantitativ richtige Beschreibung des Siliziumspektrums erlaubt. Zweifellos wird das experimentelle Spektrum nicht vollständig richtig beschrieben, insbesondere wird das Spektrum bei höheren Energien immer noch überschätzt. Dennoch, gerade im Licht der beträchtlichen Approximationen die verwendet wurden, kann das Spektrum mit bemerkenswerter Genauigkeit berechnet werden.

V.1.2 Diamant, Galliumarsenid, Galliumphosphid und Indiumphosphid

Ebenso wie Silizium sind Diamant und Galliumphosphid indirekte Halbleiter, während Galliumarsenid und Indiumphosphid direkte Halbleiter sind. Dennoch ist die numerische Beschreibung letzterer Kristalle dem Silizium sehr ähnlich. Insbesondere sind Gitterkonstante, Gitterdiskretisierung und der für die optische Absorption relevante Energiebereich vergleichbar. Bei Diamant hingegen ist

die Ladungsdichte wesentlich inhomogener verteilt und stärker um die einzelnen Atome lokalisiert. Daher ist für die numerische Beschreibung ein feineres Ortsraumgitter notwendig, was Rechnungen natürlich aufwendiger macht. Darüberhinaus zeigt das optische Spektrum für Diamant signifikante optische Absorption bis etwa $17...18\text{eV}$. Daher muß das Abschneidekriterium für die Energie ebenfalls in dieser Größenordnung liegen, was den numerischen Aufwand beträchtlich vergrößert.

Um den numerischen Aufwand zu begrenzen, berechnen wir die optischen Spektren von Galliumarsenid, Galliumphosphid, Indiumphosphid und Diamant mit 500 zufälligen k -Punkten⁴ die aber bereits ausreichend gut konvergiert sind.

Galliumarsenid zeigt direkt unterhalb der Bandlücke ein stark ausgeprägtes gebundenes Exziton, mit einer Exzitonennbindungsenergie von 4.2meV und einem Exzitonradius von über 12nm . Der hier verwendete Formalismus ist sehr allgemein und durchaus in der Lage dieses Exziton zu beschreiben. Allerdings benötigt man dafür einen enorm feinen k -Punktsatz um den Γ -Punkt herum, der leicht einige tausend k -Punkte umfassen kann [13]. Wir beschränken uns daher auf das Galliumarsenidspektrum oberhalb der Bandlücke. Ebenso wie bei Silizium ist das Spektrum in Näherung unabhängiger Teilchen ungeeignet um das experimentelle zu beschreiben, Bild V.6. Die Berücksichtigung von Quasiteilchenkorrekturen führt hingegen zu einer deutlich besseren Übereinstimmung, wobei aber das E_1 -Maximum unterschätzt wird. Erst die Einbeziehung von Vielteilcheneffekten resultiert in einer hervorragenden Übereinstimmung mit dem Experiment, wobei die Blauverschiebung bei höheren Energien aufgrund der verwendeten Quasiteilchenkorrekturen zu erwarten ist. Ebenso wie bei Silizium ist der Einfluß der Lokalfeldeffekte eher gering auf das Spektrum, Bild V.7. Ein ähnliches Resultat wie Galliumarsenid zeigen auch Galliumphosphid und Indiumphosphid, Bild V.8 und V.10. Das DFT-LDA-Resultat ist völlig ungeeignet um das Experiment zu reproduzieren, ansatzweise ermöglicht wird dies erst durch Einbeziehung von Quasiteilcheneffekten. Allerdings führen auch hier erst die Berücksichtigung von Lokalfeld- und exzitonischen Effekten zu einer guten Übereinstimmung. Alle drei diese Fälle sind im Prinzip sehr ähnlich dem Silizium. Exzitonische Effekte sorgen für spektrale Umverteilung von E_2 zu E_1 und bewirken darüberhinaus eine Rotverschiebung von $0.1...0.2\text{eV}$. Spektrale Umverteilung aufgrund von Lokalfeldeffekten ist wesentlich geringer ausgeprägt und ändert darüberhinaus die Linienform nur unwesentlich, Bild V.7, V.9 und V.11. Interessant in diesem Zusammenhang ist das optische Spektrum von Diamant. Anders als die zuvor genannten, zeigt Diamant kein ausgeprägtes E_1 -Maximum, lediglich ein langsam ansteigendes Plateau ab 7.5eV ist vorhanden, welches stetig in das E_2 -Maximum bei etwa 11.9eV übergeht.

Berechnet man das Spektrum für Diamant in der Näherung unabhängiger Teilchen, so findet man für diesen Grad der Approximation eine auffallend gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Zwar zeigt sich kein so ausgeprägtes, ansteigendes Plateau wie im Experiment, die energetische Lage des E_2 -Maximums und die generellen Eigenschaften des Spektrum können aber gut reproduziert werden. Die Einbeziehung von Quasiteilchenkorrekturen verbessert im Gegensatz zu den vorher besprochenen Kristallen die Übereinstimmung mit dem Experiment nicht. Das Einsetzen der Absorption beginnt bei vergleichbarer Energie, die Lage des E_2 -Maximums ist aber zu deutlich zu großen Energien hin verschoben. Auch die weitere Berücksichtigung von Lokalfeld- und exzitonischen Effekten führt zu keinem befriedigenden Ergebnis. Es findet auch hier eine Umverteilung von spektralem Gewicht statt, derart, daß das im Experiment vorhandene Plateau ebenfalls auftritt, allerdings kann die deutliche Blauverschiebung der Quasiteilchenkorrekturen durch exzitonische Effekte nicht kompensiert werden. Wir finden also bei der Beschreibung von Diamant eine recht deutliche Überschätzung der Quasiteilchenkorrekturen für höhere Energien und eventuell eine Unterschätzung der exzitonischen Effekte durch die hier verwendeten Approximationen. Allen drei Diamantspektren ist gemein, daß das E_2 -Maximum um über 30% überschätzt wird. Dies hängt mit der Berechnung der optischen Matrixelemente $\langle c\mathbf{k} | \mathbf{v} | v\mathbf{k} \rangle$, $\mathbf{v} = \mathbf{p} + i[V_{nl}, \mathbf{r}]$ zusammen, bei denen wir den Beitrag $[V_{nl}, \mathbf{r}]$ des nichtlokalen Anteils des Kohn-Sham-Hamiltonians vernachlässigt haben, Gleichung (III–22). Aufgrund der deut-

⁴Die Verwendung von 500 zufälligen k -Punkten hätte auch schon bei Silizium zu einem gut konvergierten Spektrum geführt, Bild V.2.

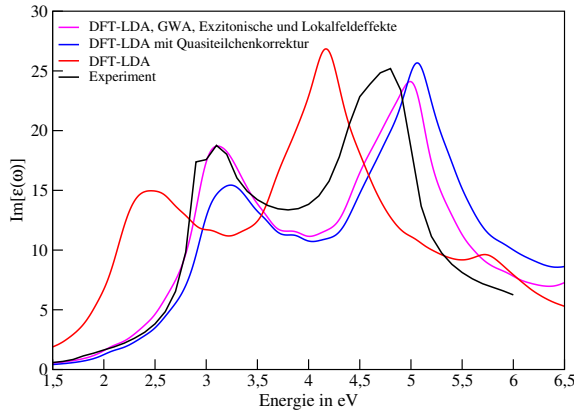


Abbildung V.6: DFT-LDA-Spektren für die 8-Atom Galliumarsenidzelle und experimentelles Spektrum, 500 zufällige k-Punkte; Verbreiterung $\eta = 0.15\text{eV}$; Experiment aus [69].

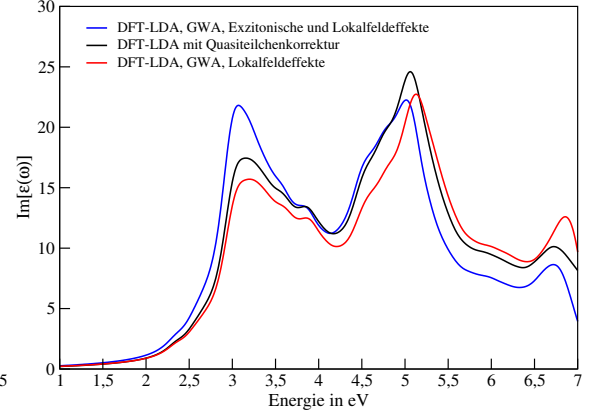


Abbildung V.7: Einfluß von exzitonischen Effekten und Lokalfeldefekten auf das Spektrum für die 8-Atom Galliumarsenidzelle; 200 zufällige k-Punkte; Verbreiterung $\eta = 0.15\text{eV}$.

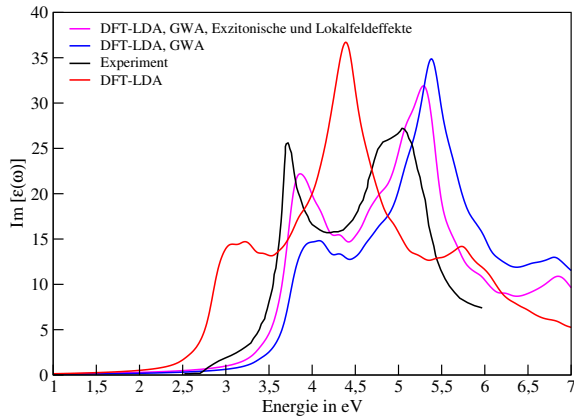


Abbildung V.8: DFT-LDA-Spektren für die 8-Atom Galliumphosphidzelle und experimentelles Spektrum; 500 zufällige k-Punkte; Verbreiterung $\eta = 0.10\text{eV}$; Experiment aus [71].

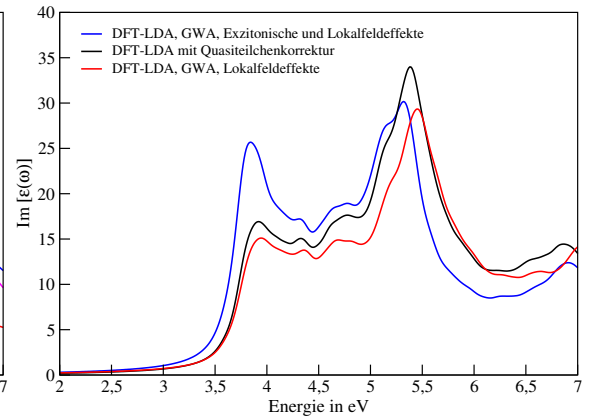


Abbildung V.9: Einfluß von exzitonischen Effekten und Lokalfeldefekten auf das Spektrum für die 8-Atom Galliumphosphidzelle; 200 zufällige k-Punkte; Verbreiterung $\eta = 0.10\text{eV}$.

lich stärker lokalisierten Orbitale des Kohlenstoffs spielt dieser Anteil bei Diamant, im Gegensatz zu den vorherigen Kristallen, durchaus eine Rolle und würde zu einer Reduzierung von spektralem Gewicht um E_2 herum führen [10, 70], ohne die Spektren anderweitig zu verändern.

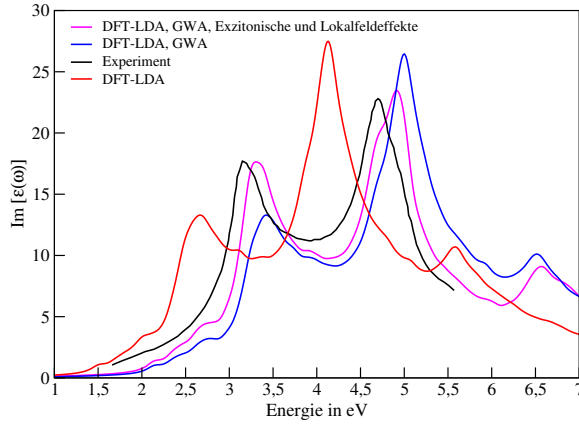


Abbildung V.10: DFT-LDA-Spektren für die 8-Atom Indiumphosphidzelle und experimentelles Spektrum, 500 zufällige k-Punkte; Verbreiterung $\eta = 0.10\text{eV}$; Experiment aus [72].

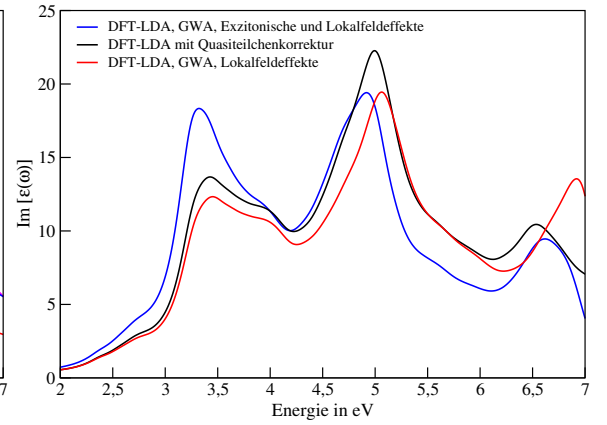


Abbildung V.11: Einfluß von exzitonischen Effekten und Lokalfeldefekten auf das Spektrum für die 8-Atom Galliumphosphidzelle; 200 zufällige k-Punkte; Verbreiterung $\eta = 0.10\text{eV}$.

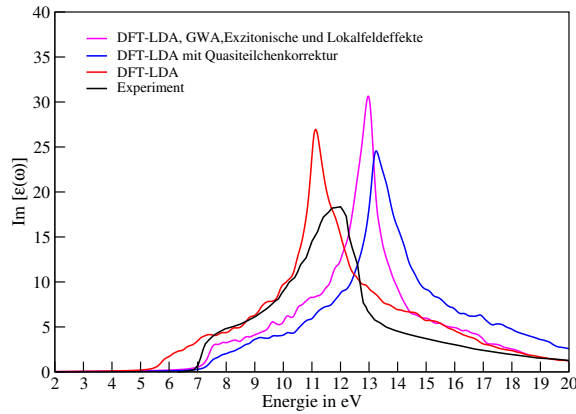


Abbildung V.12: DFT-LDA-Spektren für die 8-Atom Diamantzelle und experimentelles Spektrum, 500 zufällige k-Punkte; Verbreiterung $\eta = 0.15\text{eV}$; Experiment aus [73].

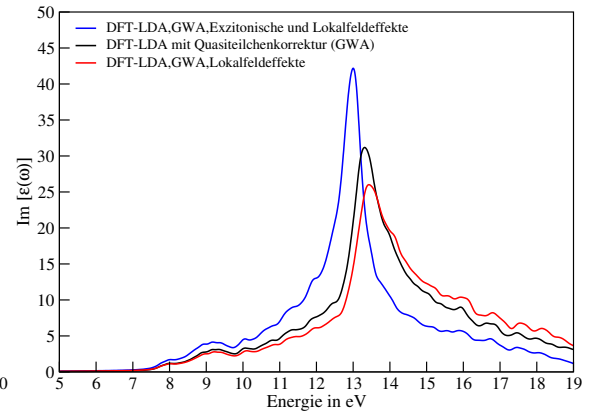


Abbildung V.13: Einfluß von exzitonischen Effekten und Lokalfeldefekten auf das Spektrum für die 8-Atom Diamantzelle; 128 zufällige k-Punkte; Verbreiterung $\eta = 0.15\text{eV}$.

V.2 Optische Eigenschaften von Oberflächen

Bricht man die Symmetrie eines Kristalls durch die Bildung einer Oberfläche, so werden sich die Eigenschaften der Oberflächen von denen des Kristalls unterscheiden. Die vormals im Kristallgitter regelmäßig angeordneten Atome werden neue, der Minimierung der Energie entsprechenden Positionen einnehmen und ihre freigewordenen Bindungen absättigen, bei (001)-Oberflächen kubischer Kristalle vielfach durch Bildung von Dimeren. Diese Rekonstruktion der Oberfläche führt im allgemeinen zu einer Reduzierung der Symmetrie bezüglich der Oberflächennormalen und zur Ausbildung von mitunter recht großen Oberflächenelementarzellen [74, 75]. Die Störung der Oberfläche auf den darunterliegenden Kristall klingt gewöhnlich innerhalb von einigen zehn atomaren Lagen ab [76].

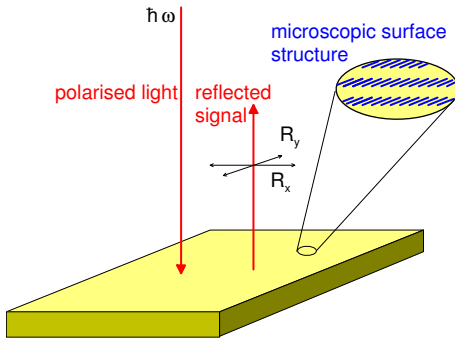


Abbildung V.14: Prinzip der Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie

Zur Charakterisierung von Oberflächen und deren Veränderungen unter Wachstum oder anderen Prozessen wird seit Ende der achtziger Jahre die Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS, auch Reflexions-Differenz-Spektroskopie RDS) eingesetzt. Dieses Verfahren wurde von Aspnes *et al.* [77, 78] entwickelt und zeichnet sich unter anderem durch hohe Sensitivität und die Verwendbarkeit als *in-situ* Meßverfahren aus. Das Prinzip der RAS besteht in der Messung der Differenz der komplexen Reflektivität zweier senkrecht zueinander stehender optischer Achsen einer Probe, Bild V.14. Da der ungestörte kubische oder einachsige Kristall entlang seiner optischen Achsen isotrop ist, ist die Messung einer Anisotropie in der Reflexion direkt auf den Einfluß der Oberfläche zurückzuführen.

Jede Oberflächenrekonstruktion sollte durch ein eindeutiges RA-Spektrum charakterisiert sein und somit es möglich sein RA-Spektren zur Strukturaufklärung zu verwenden. Wir werden in Kapitel VI darauf zurückkommen. In diesem Kapitel werden wir zunächst vor allem den Einfluß von Vielteilcheneffekten auf RA-Spektren diskutieren.

Der Beitrag der Oberfläche zur Reflexion ist nach Bagchi, Barrera und Rajagopal [79], sowie nach Del Sole [80] als Störung der Fresnel-Reflektivität gegeben. Für Licht polarisiert entlang der Richtung i in der Ebene und senkrechtem Einfallswinkel erhält man

$$\frac{\Delta R_i}{R}(\omega) = \frac{4\omega}{c} \text{Im} \left\{ \frac{4\pi\alpha_{ii}(\omega)}{\varepsilon_b(\omega) - 1} \right\} \quad (\text{V-1})$$

und damit als Anisotropie für zwei zueinander senkrechten Richtungen x und y in der Oberfläche [81]

$$\frac{\Delta R}{R}(\omega) = \frac{16\pi\omega}{c} \text{Im} \left\{ \frac{\alpha_{xx}(\omega) - \alpha_{yy}(\omega)}{\varepsilon_b(\omega) - 1} \right\}. \quad (\text{V-2})$$

Hierbei ist $\alpha_{ii}(\omega)$ die Polarisierbarkeit der Superzelle, die das System Oberfläche-Kristall simuliert. Die Berechnung von $\alpha_{ii}(\omega)$ ist im Prinzip äquivalent zur Berechnung von $\varepsilon_b(\omega)$ des Kristalls, mit den selben Methoden und Näherungen. Die numerische Beschreibung des Systems Oberfläche-Kristall gelingt mittels der „repeated slab approximation“ bei der eine Superzelle sowohl Vakuum als auch Oberfläche und Kristall beinhaltet. Diese Superzelle wird dann wie ein gewöhnlicher Kristall periodisch in alle drei Raumrichtungen fortgesetzt. Da das Vakuum hinreichend groß sein muß, um eine unphysikalische Wechselwirkung mit den Nachbarzellen zu vermeiden und darüberhinaus genügend viele atomare Lagen vorhanden sein müssen, um sowohl Eigenschaften der Oberfläche als auch des darunterliegenden Kristalls korrekt zu beschreiben, sind numerische Simulationen häufig sehr aufwendig. Gewöhnlich kann das System Vakuum-Oberfläche-Kristall auf zwei Weisen modelliert werden. Immer möglich ist die Verwendung einer asymmetrischen Superzelle, bei der einige atomare Lagen in der Geometrie des Kristalls „eingefroren“ werden und nur den darüberliegenden eine Bewegung gestattet wird. Die überzähligen freien Bindungen des Kristallanteils werden dabei gewöhnlich

durch Wasserstoff abgesättigt, um einen unphysikalischen Ladungstransfer zu verhindern. Ohne diese Absättigung kommt die zweite Methode aus, bei der die mittleren atomaren Lagen an der Bewegung gehindert werden, während sich oberhalb und unterhalb Oberflächen ausbilden können. Diese Methode funktioniert aber nur, bei einer spiegelsymmetrischen Anordnung der entsprechenden Oberflächenelementarzellen, andernfalls würden sich die RA-Signale der oberen und unteren Oberfläche gegenseitig aufheben.

V.2.1 Reflexionsanisotropie von Si(110) und Si(001)

Die ersten veröffentlichten RA-Spektren von Aspnes *et al.* [77, 78] sind die der Silizium (110)-Oberfläche⁵. Interessanterweise sind die Charakteristika der RA-Spektren dieser Oberfläche erstaunlich invariant gegenüber verschiedensten Adsorbaten. So zeigen sowohl die geätzte Oberfläche als auch die wasserstoffbedeckte eine ausgeprägte negative Anisotropie bei 3.3eV , die ebenfalls bei Sauerstoff-Adsorption angedeutet ist, Bild V.15.

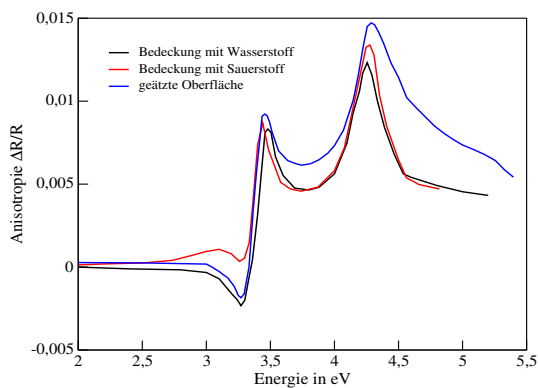


Abbildung V.15: RA-Spektren der Si(110) Oberfläche. Die geätzte Oberfläche ist vermutlich teilweise Wasserstoffbedeckt, teilweise ungeordnet. Experiment aus [83].

Unmittelbar danach sind Maxima bei 3.5eV und 4.3eV vorhanden. Diese beiden Maxima fallen, was ihre energetische Lage betrifft, mit dem E_1 - und E_2 -Maximum des Kristalls zusammen. Da alle diese Eigenschaften nahezu unabhängig von der Behandlung der Oberfläche sind und sie leicht gemessen werden können, wird diese Oberfläche zum Eichen von RAS-Meßapparaturen verwendet. Darüberhinaus ist sie bereits als Lehrbuchbeispiel für die optischen Eigenschaften von Oberflächen [84] bekannt. Aspnes und Studna [83] unterscheiden zwischen zwei Komponenten des optischen Spektrums der Oberfläche: „Intrinsische“ Eigenschaften die ihren Ursprung im Kristall haben, sowie „extrinsische“ Beiträge die direkt von den chemischen und strukturellen Eigenschaften der Oberfläche stammen. Letztere Beiträge können oft bestimmten Oberflächenzuständen zugeordnet werden, womit Oberflächen eindeutig diskriminiert werden können [85]. Der Ursprung der intrinsische Beiträge hingegen ist nicht klar. Vermutet werden sowohl Einflüsse von Vielteilcheneffekten als auch Lokalfeldeffekte der Oberflächen, sowie Oberflächendefekte [86, 87, 88]. Letztere Vermutung erscheint allerdings unwahrscheinlich, ist doch das RA-Signal nahezu unabhängig von der Behandlung der Oberfläche. In der Tat konnte eine konvergierte *ab initio* Rechnung zeigen, Bild V.16, daß das RA-Signal nicht von Oberflächendefekten herrührt, auch wenn diese Rechnung weder Vielteilcheneffekte einschloß noch das genaue RA-Signal reproduzieren konnte [89]. Lokalfeldeffekte scheinen hingegen plausibler zu sein, da zusätzlich zu den lokalen Fluktuationen des Feldes im Kristall noch die der scharfumrissenen Grenzfläche hinzukommen.

Um tatsächlich das Experiment zu verstehen, starten wir ebenso wie bei den Kristallen mit einer Rechnung in Näherung unabhängiger Teilchen mit anschließender Erweiterung um Quasiteilchen- und exzitonische Effekte. Die Oberfläche wird durch eine symmetrische Superzelle mit 12 atomaren Lagen Silizium modelliert. Die hängenden Bindungen (dangling bonds) der (110)-Oberfläche werden mit Wasserstoff abgesättigt. Die Vakuumschicht hat eine Dicke äquivalent zu 8 Lagen Silizium. Abgesehen von den beiden mittleren atomaren Lagen, die in idealer Kristallstruktur festgehalten werden, sind alle anderen Atome voll relaxiert. Vier k-Punkte im irreduziblen Teil der Oberflächenbrillouinzone sind für die Berechnung des Grundzustands verwendet wurden. Für die Berechnung der optischen Eigenschaften wurden 140 äquidistante k-Punkte in der vollen zweidimensionalen Brillouinzone be-

⁵Die RA-Spektroskopie wurde parallel auch von Berkovits *et al.* entwickelt [82].

nutzt. Die Silizium-(110) Oberfläche hat ein Seitenverhältnis von $1 : \sqrt{2}$. Dementsprechend müsste die Brillouinzone mit k-Punkten im Verhältnis $\sqrt{2} : 1$ abgedeckt werden, was nur im Grenzfall unendlich großer k-Punktsätze möglich ist. Die Verwendung von k-Punktsätzen mit anderem Verhältnis oder zufälligen k-Punkten würde künstlich Anisotropie erzeugen, die natürlich vermieden werden sollte. Für die Quasiteilchenkorrekturen verwenden wir dieselben Methoden wie im Falle der reinen Kristalle, werten sie aber an 16 Punkten in der Brillouinzone aus. Den Parameter⁶ $\varepsilon_0 = 11.3$ wählen wir ebenso wie bei einer reinen Kristallrechnung für Quasi- und Vielteilchenrechnung. Der Rang der Exzitonenmatrix beträgt $N = N_v \times N_c \times N_k = 350000$, den wir aber durch Verwendung einer Abschneideenergie von $8eV$ auf unter 100000 reduzieren konnten.

In Bild V.17 zeigen wir die im Rahmen der eben beschriebenen Näherungen berechneten RA-Spektren. Das DFT-LDA Spektrum zeigt zwei ausgeprägte, positive Anisotropien in der Nähe der kritischen Punkte des Kristalls, E_1 und E_2 . Dennoch sind beide Maxima wesentlich breiter als die experimentellen Strukturen. Dies liegt vor allem daran, daß der verwendete k-Punktsatz einerseits zu grob ist, andererseits aber auch daran, daß 12 atomare Lagen ungenügend für eine vollständige Beschreibung der durch die Oberfläche gestörten, das RA-Spektrum bestimmenden, Kristall-Wellenfunktionen sind. Ein dichter k-Punktsatz und eine ausreichend große Superzelle führen zu einer wesentlich besseren Beschreibung der Reflexionsanisotropie, wie in Bild V.16 gezeigt.

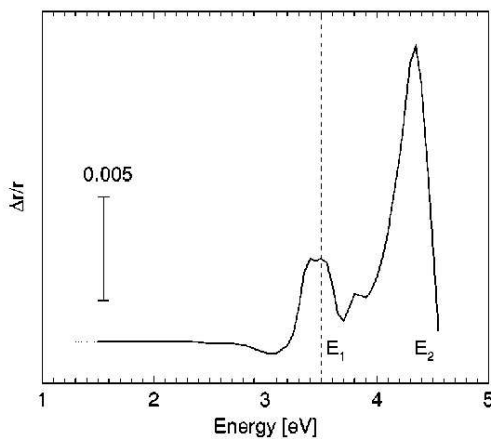


Abbildung V.16: Konvergierte Rechnung mit Quasiteilcheneffekten der RA der Si(110):H Oberfläche aus [89].

Dennoch ist auch diese konvergierte DFT-LDA-Rechnung nicht in der Lage die Linienform und Stärke an der E_1 -Energie zu reproduzieren. Die Berücksichtigung von Quasiteilcheneffekten führt zur Blauverschiebung des Spektrums um $0.6...0.7eV$, sowie zur Änderung der Linienform, Bild V.17. Insbesondere die Anisotropie bei E_1 wird verstärkt, bleibt aber dennoch deutlich unterhalb des gemessenen Wertes. Lokalfeldeffekte, zusätzlich zu den Quasiteilcheneffekten, haben nur einen geringen Einfluß. Tatsächlich sorgen sie sogar für eine geringe Verminderung des E_1/E_2 -Verhältnisses. Einen größeren Einfluß haben exzitonische Effekte. Die Anisotropie bei E_1 wird mehr als verdoppelt und erreicht fast das Niveau bei E_2 , desweiteren sorgt die attraktive Elektron-Loch-Wechselwirkung für eine Rotverschiebung um $0.1...0.2eV$. Die schrittweise Berücksichtigung von Quasiteilchen und exzitonischen Effekten führt zu einer

systematisch besseren Übereinstimmung mit dem Experiment. Dennoch zeigt das oberste RA-Spektrum von Bild V.17 immer noch deutliche Abweichungen vom Experiment. Diese Abweichungen sind, wie schon bemerkt, auf den unzureichenden k-Punktsatz und die zu geringe Superzellen-größe zurückzuführen. Eine vollständig konvergierte Rechnung unter Einbeziehung von Vielteilcheneffekten ist wegen deren enormen numerischen Anforderungen leider auch in absehbarer Zeit nicht möglich. Auf dem Niveau der DFT-LDA hingegen ist eine konvergierte Rechnung durchaus machbar.

Um einen Vergleich mit dem Experiment dennoch zu ermöglichen, haben wir die durch die exzitonischen Effekte hervorgerufenen Veränderungen auf eine konvergierte DFT-LDA-Rechnung extrapoliert. Wir haben also die Differenz zwischen „GW+LF+Ex“ und „GW“ aus Bild V.17 auf eine Quasiteilchenrechnung für 24 atomare Lagen und hinreichend vielen k-Punkten, Bild V.16, aufgeschlagen. Diese einfache Vorgehensweise führt zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment, Bild V.18. Die Verschiebung der berechneten Maxima im Vergleich zum Experiment um $0.3eV$ ist vor allem auf die verwendete Quasiteilchenkorrektur zurückzuführen, wie oben schon

⁶Die exakte Wahl von ε_0 ist nicht kritisch. Bei Verwendung einer mittleren dielektrischen Konstante $(\varepsilon_0 + 1)/2$ ergeben sich nur geringe Unterschiede [90].

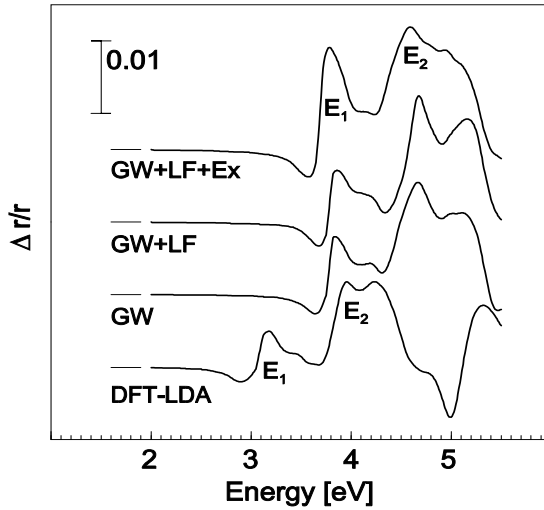


Abbildung V.17: RA-Spektren $[Re\{(r_{[110]} - r_{[001]})/\langle r \rangle\}]$ für Si(110):H. Die Notation zeigt die Art der Rechnung an, DFT-LDA, Quasiteilchenkorrekturen in GWA, GWA mit Lokalfeldeffekten und GWA mit Lokalfeld- und exzitonischen Effekten.

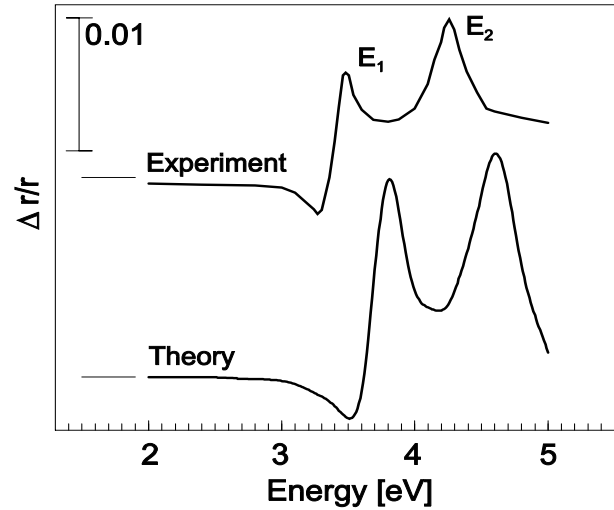


Abbildung V.18: RA-Spektren $[Re\{(r_{[110]} - r_{[001]})/\langle r \rangle\}]$ für Si(110):H. Experiment im Vergleich zu berechneten Daten in GWA+LF+Ex und deren Extrapolation zur voll konvergierten Rechnung.

besprochen, aber auch auf die Verwendung der etwas kleineren theoretischen Gitterkonstante, welche zu einer Verschiebung von etwa 0.1eV führt. Darüberhinaus unterliegt das Experiment natürlich Temperatureffekten, die in der Rechnung nicht enthalten und etwa von der Größe 0.1eV sind. Diese Rechnung ist eine der Hauptergebnisse dieser Arbeit [40] und in der Lage, zwei offene Fragen der RA-Spektroskopie zu erklären. Es konnte gezeigt werden, daß exzitonische Effekte eine dramatische Veränderung der optischen Response bewirken, die durch die oberflächenmodifizierten Kristallwellenfunktionen hervorgerufen werden. Anders gesagt, die „intrinsischen“ Anteile von RA-Spektren sind abhängig von Quasiteilchen- und exzitonischen Effekten die auf die oberflächengestörten Kristallwellenfunktionen wirken. Lokalfeldeffekte hingegen spielen eine wesentlich geringere Rolle als bisher in der Literatur vermutet.

Eine weitere Bestätigung für diese Aussage konnten wir bei der Berechnung der optischen Anisotropie der wasserstoffbedeckten Silizium (001)-Oberfläche gewinnen [41]. Diese Oberfläche zeigt typischerweise (2x1)- und (1x2)-Rekonstruktionen, deren RA-Signale sich gegenseitig aufheben. Durch spezielle Präparation mittels Elektromigration konnte von Shioda und van der Weide aber eine flache, nur aus einer Domäne bestehende, wasserstoffbedeckte Silizium(001)(2x1)-Oberfläche erzeugt werden, die ein deutliches RA-Signal zeigt [91]. Für unsere Rechnungen haben wir wiederum eine symmetrische Superzelle mit 12 atomare Lagen Silizium verwendet, die beiden mittleren Lagen wurden in idealer Kristallstruktur festgehalten. Die Spektren wurden mit 200 äquidistanten k-Punkten berechnet, die übrigen Details der Rechnungen entsprechen den oben verwendeten. Das experimentelle Spektrum zeigt eine schwache negative Anisotropie bei 3eV sowie zwei stark ausgeprägte an den kritischen Energien E_1 und E_2 des Kristalls. Eine DFT-LDA-Rechnung ist nicht in der Lage das experimentelle Spektrum zu erklären. Zwar findet sich ein erstes positives Maximum A' bei kleineren Energien, das zweite Maximum B' ist hier aber als Doppelpeak vorhanden und so nicht im Experiment zu finden. Die Berücksichtigung von Quasiteilcheneffekten führt zu einer beträchtlichen Verbesserung. Wie zu erwarten, wird das Spektrum insgesamt zu höheren Energien verschoben. Überdies verschwindet die Doppelpeakstruktur B' , nur noch ein Maximum bleibt zurück. Dieses Maximum ist allerdings deutlich überbetont gegenüber dem Experiment. Lokalfeldeffekte allein sorgen für keine wesentliche Verbesserung, in der Tat sind die Veränderungen gegenüber einer reinen Quasiteilchenrechnung vernachlässigbar. Erst die Einbeziehung von exzitonischen Effekten erlaubt einen

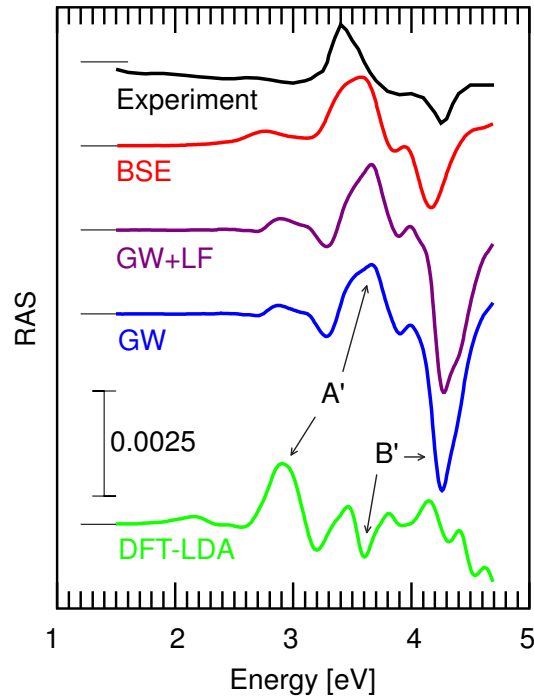


Abbildung V.19: RA-Spektren $[Re\{(r_{[110]} - r_{[\bar{1}\bar{1}0]})/\langle r \rangle\}]$ für Si(001):H. Die Notation zeigt die Art der Rechnung an, DFT-LDA, Quasiteilchenkorrekturen in GWA, GWA mit Lokalfeldeffekten und GWA mit Lokalfeld- und exzitonischen Effekten (BSE).

Vergleich mit dem Experiment. Tatsächlich ist die Übereinstimmung bereits bei dem hier verwendeten, eigentlich noch nicht konvergierten, k-Punktsatz bemerkenswert. Wir verzichten daher auf eine Extrapolation wie oben durchgeführt.

Die Ergebnisse beider Oberflächen Si(110):H und Si(001):H sind von ihrer allgemeinen Aussage identisch. Ohne nochmals ins Detail zu gehen, können wir die oben getroffenen Feststellungen auch bei Si(001):H bestätigt finden. Die intrinsischen Anteile der optischen Anisotropie werden durch anisotrope Terminierung der Kristallwellenfunktionen an der Oberfläche dominiert. Darüberhinaus wird aber auch die Wechselwirkung von Elektronen und Löchern in verschiedenen Zuständen, also die Kopplung von Paarzuständen, zur Umverteilung von Oszillatorstärke führen. Oberflächenlokalfeldeffekte dagegen scheinen bei Siliziumoberflächen nur einen geringen Einfluß zu haben.

VI Wasserstoffbedeckte InP(001) und GaP(001) Oberflächen

Die im letzten Kapitel besprochene Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie ist ein sehr sensitives Werkzeug der Strukturaufklärung von Oberflächen. Wir verwenden sie hier um die scheinbar widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse der phosphorreichen InP(001)- und GaP(001)-Oberflächen aufzuklären.

VI.1 Stabilitätskriterien von Oberflächen

Die (001)-orientierten Oberflächen von III-V Halbleitern sind oft genutzte Wachstumsoberflächen für Technologien wie Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) oder metallorganische Dampfphasenepitaxie (metal-organic vapour phase epitaxy, MOVPE). Unter dem Gesichtspunkt immer kleinerer Strukturen und dem damit immer größeren Einfluß der Oberfläche auf den darunterliegenden Kristall, aber auch aus allgemeinen wissenschaftlichen Interesse, ist die Kenntnis der auftretenden Oberflächenrekonstruktionen von großer Bedeutung. Für das Verständnis der auftretenden Rekonstruktionen von Verbindungshalbleitern hat sich in den vergangenen Jahren die sogenannte Elektronen-Zählregel (electron counting rule, ECR) als äußerst fruchtbar erwiesen. Danach kann eine Oberfläche stabil sein, wenn alle ihre hängenden Bindungen an elektronegativen Elementen besetzt und alle hängenden Bindungen an elektropositiven Elementen unbesetzt sind, entsprechend der Zahl der vorhandenen Elektronen [92, 93]. Zusätzlich werden Oberflächenatome der obersten Lage Dimere ausbilden, um die Zahl der hängenden Bindungen zu reduzieren. Das ECR als quasi notwendige Bedingung ist intuitiv verständlich und erfolgreich aus folgendem einfachem Grund. Die sp^3 -Hybridorbitale der einzelnen Kristallatome, zusammengesetzt aus den reinen s - und p -Orbitalen, haben unterschiedliche Energieniveaus derart, daß die der elektropositiven (Gruppe III) Elemente im Leitungsband zu liegen kommen und demnach unbesetzt sind, während die der elektronegativen (Gruppe V) Elemente im Valenzband liegen und besetzt werden. Dieses Modell impliziert halbleitende Oberflächen, da alle hängenden Bindungen im Valenzband voll besetzt und alle im Leitungsband vollständig entleert sind. Das ECR ist aber keine hinreichende Bedingung, um die tatsächlich auftretenden Oberflächenrekonstruktion zu bestimmen, sondern läßt zahlreiche Oberflächenrekonstruktionen zu. Tatsächlich wird die Oberflächenrekonstruktion ausgebildet werden, die zu gegebenen Randbedingungen, wie etwa die chemischen Potentiale der einzelnen Bestandteile und der Temperatur, die energetisch günstigste ist.

Ein für die thermodynamische Beschreibung der Oberfläche sehr bequemes Potential sollte von experimentell leicht zugänglichen Variablen wie Druck p , Temperatur T und chemischen Potentialen $\{\mu_k\}$ abhängen. Da die chemischen Potentiale aber selbst von Druck und Temperatur abhängen, ist nach der Gibbs-Duhem-Beziehung [94] ein solches thermodynamisches Potential nicht formulierbar, bzw. verschwindet. Als günstig für die Beschreibung des Gleichgewichtszustands einer Oberfläche erweist sich hingegen das Potential der großkanonischen Gesamtheit $J = F - \mu N$ welches aus der freien Energie hervorgeht und abhängig von Volumen, Temperatur und chemischen Potentialen ist [76].

Der Gleichgewichtszustand einer Oberfläche ist bestimmt durch das Minimum der freien überschüssigen Energie der Oberfläche γ , bezogen auf eine Einheitsfläche A [76]

$$\gamma = \frac{1}{A} J(T, V, \{\mu_k\}) = \frac{1}{A} (F(T, V, \{N_k\}) - \sum_k \mu_k N_k) = \frac{1}{A} (U(S, V, \{N_k\}) - TS - \sum_k \mu_k N_k), \quad (\text{VI-1})$$

mit dem chemischen Potential der Spezies l

$$\mu_l(p, T, \{N_k\}) = \frac{\partial(F(p, T, \{N_k\}) + pV)}{\partial N_l}. \quad (\text{VI-2})$$

Betrachten wir im folgenden ein System Kristall-Oberfläche bestehend aus M atomaren Spezies die den Kristall bilden, z.B. Gallium, Arsen, Phosphor, sowie L atomaren Spezies die nur an der Oberfläche vorkommen sollen, etwa Wasserstoff oder Sauerstoff. Für die chemischen Potentiale aller dieser Komponenten gilt im thermodynamischen Gleichgewicht, daß die einzelnen atomaren Spezies in Phasen mit minimalem chemischen Potential auftreten müssen, also

$$\mu_l \leq \min_{P \in \{\text{Phasen}\}_l} \mu_l^P. \quad (\text{VI-3})$$

Hierbei ist $\{\text{Phasen}\}_l$ die Menge aller möglichen Phasen, die als Reservoir der Teilchen l im betrachteten System auftreten können. Welcher Art diese Phasen sind, hängt von der jeweiligen atomaren Spezies und von den experimentellen Randbedingungen ab und kann nicht allgemein entschieden werden. Es ist allerdings plausibel, eine Abschätzung der relevanten Phasen vorzunehmen. Für Indium und Gallium werden wir deren einelementige Kristallphase verwenden und für Wasserstoff die molekulare Gasphase. Diese Beschränkung ist durch die Art der Prozessführung sinnvoll. Im Extremfall wird sich Indium oder Gallium mehr oder weniger als kristallines Metall an der Oberfläche abscheiden, womit das chemische Potential festgelegt ist. Wasserstoff selbst wird zum überwiegenden Teil in molekularer Gasphase vorliegen. Wir beschränken uns daher auf Fälle in denen gilt

$$\mu_i \leq \mu_i^{\text{Krist}}(p, T) \Big|_{i \in M} \quad \text{und} \quad \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^{\text{Krist}}(p, T) \quad (\text{VI-4})$$

$$\mu_j \leq \mu_j^{\text{Gas}}(p, T) \Big|_{j \in L} \quad \text{und} \quad \Delta\mu_j = \mu_j - \mu_j^{\text{Gas}}(p, T). \quad (\text{VI-5})$$

mit den $\Delta\mu$ als Variablen des chemischen Potentials. Die chemischen Potentiale abhängig von Druck und Temperatur können auf die chemischen Potentiale für $p = T = 0$ zurückgeführt werden. Für kristalline Phasen, und zweiatomiges ideales Gas findet man

$$\mu_i^{\text{Krist}}(p, T) = \mu_i^{\text{Krist}}(0, 0) + 3k_B T - T S_i^{\text{Krist}} / N_i + p_i V_i^{\text{Krist}} / N_i \quad (\text{VI-6})$$

$$\mu_j^{\text{Gas}}(p, T) = \mu_j^{\text{Gas}}(0, 0) + \frac{1}{2} k_B T \left[\ln \left(\frac{p \lambda_j^3}{k_B T} \right) + \ln \left\{ \frac{\alpha}{T} \right\} + \ln \left\{ 1 - e^{-\beta/T} \right\} + \ln \left(\frac{N_j}{\sum_{k \in L} N_k} \right) \right] \quad (\text{VI-7})$$

mit $\lambda = (\frac{h^2}{2\pi m k_B T})^{1/2}$ als thermische de Broglie-Wellenlänge. Die Rotations- und Schwingungsanteile mit ihren Parametern $\alpha = 85.4K$ und $\beta = 6100K$ für Wasserstoff, tragen auch bei hohen Temperaturen nur wenig zum chemischen Potential bei [95]. Die die Oberfläche bildenden M atomaren Spezies stehen ebenfalls im Gleichgewicht mit dem darunterliegenden Kristall, daher ist

$$\sum_{i=1}^M \mu_i = \mu_{1\dots M}^{\text{Krist}} = \sum_{i=1}^M \mu_i^{\text{Krist}} + \Delta H_{1\dots M}^{\text{Krist}} \quad (\text{VI-8})$$

mit der Bildungsenthalpie des M Komponentigen Kristalls $\Delta H_{1\dots M}^{\text{Krist}}$. Die innere Energie des Kristalls und seiner Oberfläche läßt sich näherungsweise mit Hilfe der Dulong-Petit-Regel [94] als

$$U(S, T, \{N_k\}) \approx U(S(T=0, V, \{N_k\}), T=0, \{N_k\}) + 3k_B T \sum_{i=1}^M N_i + E_{\text{Vib}}(T, \{N_{j \in L}\}) \quad (\text{VI-9})$$

schreiben. Der Schwingungsbeitrag $E_{\text{Vib}}(T, N_{j \in L})$ der an der Oberfläche gebundenen gasförmigen Spezies wird andere Freiheitsgrade und Größenordnung aufweisen und ist zunächst unbekannt. Ver-

wenden wir die Gleichungen (VI-4) bis (VI-7) sowie (VI-9) in (VI-1) so finden wir folgende Form

$$\gamma = \frac{1}{A} J(T, V, \{\mu_k\}) = \frac{1}{A} (U(S, T = 0, \{N_k\}) + X(T, \{p_k\}, V) + Y(T, \{N_{j \in L}\}) - \sum_{i=1}^M \mu_i^{Krist}(0, 0) N_i - \sum_{j=1}^L \mu_j^{Gas}(0, 0) N_j - \sum_{i=1}^M \Delta \mu_i N_i - \sum_{j=1}^L \Delta \mu_j N_j) \quad (VI-10)$$

mit den Abkürzungen

$$X(T, \{p_k\}, V) = T(S - \sum_{i=1}^M S_i^{Krist}) + \sum_{i=1}^M p(V - V_i^{Krist}) \quad (VI-11)$$

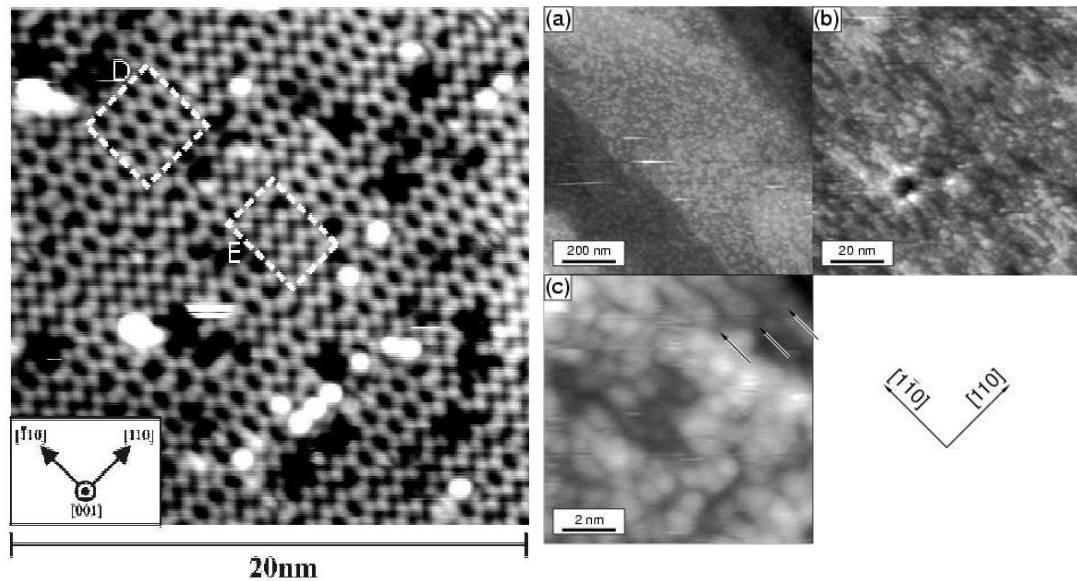
$$Y(T, \{N_{j \in L}\}) = E_{Vib}(T, \{N_{j \in L}\}) - \frac{1}{2} k_B T \sum_{j=1}^L \left[\ln \left(\frac{p \lambda_j^3}{k_B T} \right) \ln \left\{ \frac{\alpha}{T} \right\} + \ln \{1 - e^{-\beta/T}\} + \ln \left(\frac{N_j}{\sum_{k \in L} N_k} \right) \right] N_j \quad (VI-12)$$

Die Kompressibilität von Kristallen ist gering, daher wird auch der Anteil der Volumenenergie $\sum_{i=1}^M p_i(V - V_i^{Krist})$ sich nur wenig ändern. Wir vernachlässigen daher diesen Anteil. Der Entropieterm hingegen wird im Allgemeinen nichtverschwindende Beiträge liefern. Tatsächlich zeigt eine Abschätzung, dass dieser Anteil bei $T = 1000K$ bis zu 20% der Gesamtenergie betragen kann [96]. Allerdings geht in den Vergleich der Oberflächenenergien nur die Differenz der Entropieterme ein, die wesentlich kleiner sein sollte. Wir können also auch hier in guter Näherung diesen Term vernachlässigen. Würde man den Entropieterm tatsächlich berücksichtigen, so würde man eine geringe Variation der scharfen Phasengrenzen in Größe der Differenz der Entropieterme feststellen, ohne das Phasendiagramm qualitativ zu verändern. Im ungünstigsten Fall von sehr geringer Differenz der Oberflächenenergien und gleicher Stöchiometrie ist allerdings nicht klar, welche Oberflächenrekonstruktion stabiler ist, möglicherweise werden auch beide vorkommen. Ähnliches gilt auch für den Schwingungsanteil der Adsorbate auf der Oberfläche $E_{Vib}(T, \{N_{j \in L}\})$. Die Differenz zwischen zwei benachbarten, stöchiometrisch ähnlichen Rekonstruktionen in einem Phasendiagramm wird gering sein und bestenfalls zu einer geringen Verschiebung der Phasengrenze führen, wir können daher diesen Anteil ebenfalls vernachlässigen. Der übrigbleibende Anteil des chemischen Potentials der in Gasphase auftretenden Adsorbate hängt von den tatsächlich vorhandenen experimentellen Randbedingungen ab. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Oberflächengesamtenergie ist in dieser Näherung ausschließlich im chemischen Potential der Adsorbate vorhanden. Wir können daher Phasendiagramme für verschwindenden Druck und Temperatur berechnen und die tatsächlichen Druck- und Temperaturverhältnisse durch eine Verschiebung des Nullpunkts des chemischen Potentials der Adsorbate zumindest näherungsweise berücksichtigen.

VI.2 Wasserstoffbedeckte InP(001) Oberfläche

Die indiumreiche InP(001)-Oberfläche zeigt eine (2x4)-Rekonstruktion, welche, sowohl experimentell [97] als auch theoretisch [98] gefunden und beschrieben wurde. Erhöht man den Phosphoranteil der Oberfläche, so bilden sich phosphorreichere $\alpha 2(2x4)$ und $\beta 2(2x4)$ Rekonstruktionen [99]. Unter noch phosphorreicheren Bedingungen bilden sich sogenannte (2x1)/(2x2) Oberflächen heraus, die scheinbar durch eine komplette Lage von verkippten (buckled) und dimerisierten Phosphor gebildet werden. Diese Oberfläche steht im krassen Widerspruch zur Elektronen-Zählregel (ECR) und sollte metallisch sein. Tatsächlich wurde im Experiment von Li *et al.* [100] und Vogt *et al.* [101] aber eine halbleitende Struktur beobachtet. Raster-Tunnel-Mikroskopische Aufnahmen (scanning-tunneling-microscopy, STM) zeigen, daß diese Oberfläche wohlgeordnete Zick-Zack-Ketten ausbildet, siehe Bild VI.1. Um dieses ungewöhnliche Verhalten zu erklären, wurde eine Mott-Hubbard-artige Öffnung der Bandlücke

Abbildung VI.1: STM-Bilder der geordneten und ungeordneten phosphorreichen InP(001)-Oberfläche



Wohlgeordnete phosphorreiche (2x1)/(2x2)-Oberfläche.
Es bilden sich sowohl Zick-Zack-Ketten als auch Wabenstrukturen, je nach Ausrichtung der Phosphordimere [101].

Ungeordnete phosphorreiche (2x1)-Oberfläche.
Eine langreichweitige Ordnung wie nebenstehend ist nicht zu erkennen [102].

vermutet, die durch eine starke Elektron-Elektron-Korrelation zwischen benachbarten Dimerreihen verursacht wird. Andererseits wurde von LaBella *et al.* eine phosphorreiche c(4x4)-Oberfläche gefunden, die bei noch höherem Phosphoranteil einer ungeordneten (2x1)-Oberfläche weicht [102]; eine geordnete (2x1)-Struktur konnte in diesen Experimenten nicht gefunden werden, Bild VI.1. Umfangreiche numerische Rechnungen von Pulci *et al.* [103] konnten keine schlüssige Antwort auf diese widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse geben. Ein wichtiger Unterschied zwischen der Messung von LaBella *et al.* und der von Li *et al.* ist die Methode der Oberflächenpreparation. Während bei ersterem Molekularstrahlepitaxie (MBE) zur Herstellung der Oberfläche verwendet wurde, war es bei letzterem die metallorganische Dampfphasenepitaxie (MOVPE) die zur Anwendung kam. Bei einer MOVPE-Präparation werden die Ausgangsmaterialien in Form von metallorganischen Verbindungen über das heiße Substrat geleitet, wobei sich die organischen Verbindungen durch thermische Aktivierung zersetzen und die materialbildenden Elemente abscheiden. Ein Nebenprodukt dieser Methode ist das Vorhandensein von organischen Verbindungen und Wasserstoff, sowie anderer gasförmiger Bestandteile. Diese Nebenprodukte sind bei einer Präparation mit MBE nicht vorhanden. Da Wasserstoff ein nur schwer zu detektierendes Gas ist, scheint dies eine mögliche Erklärung zu liefern: In beiden Experimenten wurden unterschiedliche Oberflächen beobachtet, von denen die wohlgeordnete wasserstoffbedeckt ist. Für die Untersuchung dieser Vermutung haben wir weit über 50 mögliche Oberflächenrekonstruktionen betrachtet, welche sich sowohl hinsichtlich ihres Indium-Phosphor-Verhältnisses, als auch hinsichtlich der Zahl der adsorbierten Wasserstoffatome unterscheiden [104, 105]. Die Oberflächen wurden in einer asymmetrischen Superzelle mit 16 atomaren Lagen und 12 Å Vakuum simuliert. Die oberen 12 Lagen konnten frei relaxieren wobei eine Struktur als konvergiert betrachtet wurde, wenn alle Kräfte kleiner als 10 meV/Å waren. Die freien Bindungen der untersten atomaren Lage, hier Indium, wurde mit Pseudowasserstoff der Ladung 1,25e abgesättigt um Ladungstransfer zu verhindern. Um unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen mit unterschiedlicher Stöchiometrie zu vergleichen, verwenden wir oben abgeleitete Gleichung (VI-10) mit den hier vorhandenen Elementen Indium, Phosphor und Wasserstoff. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts der Oberfläche mit dem Kristall (VI-8) können wir die Variable $\Delta\mu_{In}$ oder $\Delta\mu_P$ abseparieren, sowie das entsprechende maximale chemische Potential durch das des Kristalls ersetzen. Da Phosphor

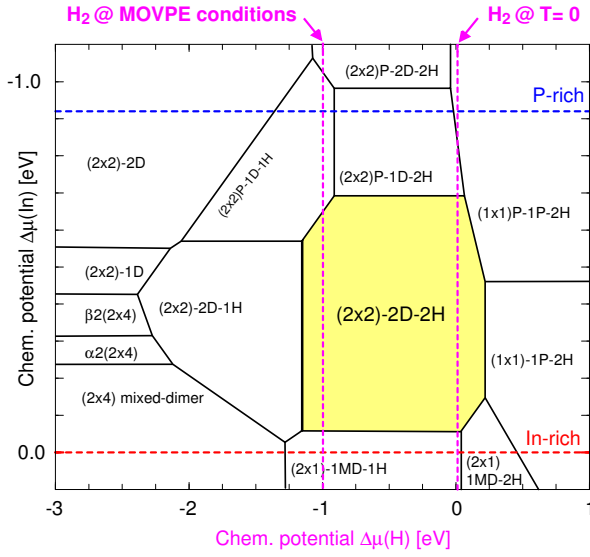


Abbildung VI.2: Berechnetes Phasendiagramm der dem Wasserstoff ausgesetzten (001)-Indiumphosphidoberfläche. Die unterbrochenen waagerechten Linien begrenzen den thermodynamisch erlaubten Bereich für $\Delta\mu_{In}$, die senkrechten den für Wasserstoff.

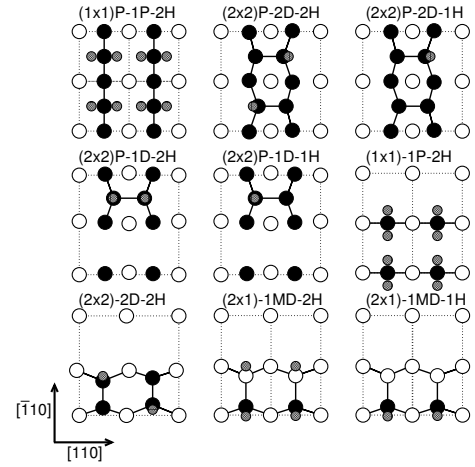


Abbildung VI.3: Strukturmodelle der im Phasendiagramm vorkommenden wasserstoffbedeckten InP-Rekonstruktionen. Offene Kreise In, schwarze Kreise P, kleine graue Kreise H.

in verschiedenen kondensierten Phasen vorliegt, während Indium eine wohldefinierte kristalline Phase besitzt, verwenden wir $\Delta\mu_{In}$ als unabhängige Variable. Die Oberflächengesamtenergie¹ ohne Temperaturabhängigkeit nimmt damit folgende Gestalt an

$$\gamma = \Omega/A = [U - \mu_{InP}^{Krist} N_P - \mu_{In}^{Krist} (N_{In} - N_P) - \mu_H^{Gas} N_H - \Delta\mu_{In} (N_{In} - N_P) - \Delta\mu_H N_H] / A \quad (VI-13)$$

womit wir einen zweiparametrischen Phasenraum mit den unabhängigen Variablen $\Delta\mu_{In}$ und $\Delta\mu_H$ beschreiben. Für die chemischen Potentiale verwenden wir folgende berechnete Werte, $\mu_{InP}^{Krist} = -301.632\text{eV}$, $\mu_{In}^{Krist} = -120.795\text{eV}$, $\mu_H^{Gas} = -15.5\text{eV}$ die auf etwa 0.1eV genau sind. Die Berechnung der chemischen Potentiale erfolgt über Gesamtenergierechnungen der idealen Kristalle, bzw. der Moleküle in einer Superzelle bei gasförmigen Spezies. Obwohl diese einzelnen Rechnungen sicherlich genauer als 0.1eV pro Atom sind, sind die numerischen Parameter wie k-Punktsatz und Gitterdiskretisierung gegenüber der Berechnung der Oberfläche im Allgemeinen verschieden. Daher ist der relativ große Fehler von 0.1eV für die chemischen Potentiale durchaus realistisch. Der Bereich des chemischen Potentials $\Delta\mu_{In}$ ist durch die Bildungsenthalpie $-\Delta H_{InP}^{Krist} \leq \Delta\mu_{In} \leq 0$ begrenzt, wobei $\Delta\mu_{In} = 0$ äußerst indiumreichen Bedingungen entspricht. Für die Bildungsenthalpie verwenden wir den experimentellen Wert von $\Delta H_{InP}^{Krist} = 0.92\text{eV}$, womit wir das Problem der exakten Bestimmung der Phosphorphase übergehen. Das mit den so verwendeten Parametern berechnete Phasendiagramm ist in Bild VI.2 dargestellt. Das chemische Potential $\Delta\mu_H = 0$ entspricht einem überaus reichen Angebot von molekularem Wasserstoff. Dennoch, da das Phasendiagramm einen statischen Zustand beschreibt, ohne Reaktionsbarrieren zu berücksichtigen, werden sich die im Phasendiagramm vorhandenen Strukturen nicht notwendigerweise sofort ausbilden. Weiterhin sind die Phasengrenzen nicht als scharf zu betrachten, sondern werden aufgrund von Entropie- und Schwingungsbeiträgen leicht modifiziert werden.

Ist kein Wasserstoff vorhanden, also $\Delta\mu_H \ll 0$, dann können sich die typischen Rekonstruktionen

¹Eigentlich ist dies Energie pro Fläche der gesamten Superzelle, da wir aber Energiedifferenzen einzelner Rekonstruktionen betrachten, heben sich die Kristallanteile gegenseitig auf.

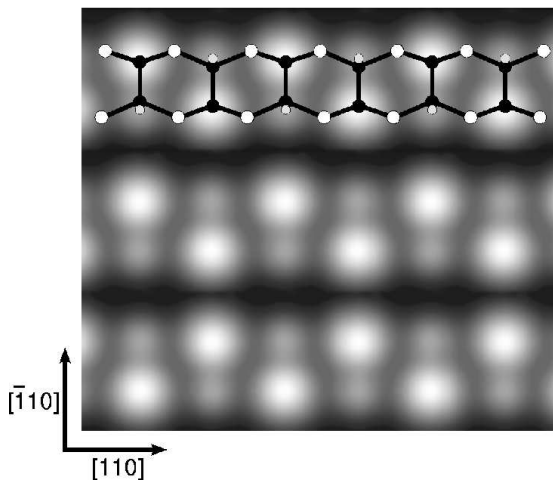


Abbildung VI.4: Berechnetes STM-Bild der (2x2)-2D-2H Oberflächenrekonstruktion. Die unterschiedliche Anordnung der Dimerreihen bewirkt die Ausbildung einer (2x2)- oder (4x2)-Struktur. groß weiße Kreise: Indium, große schwarze Kreise: Phosphor, kleine graue Kreise: Wasserstoff

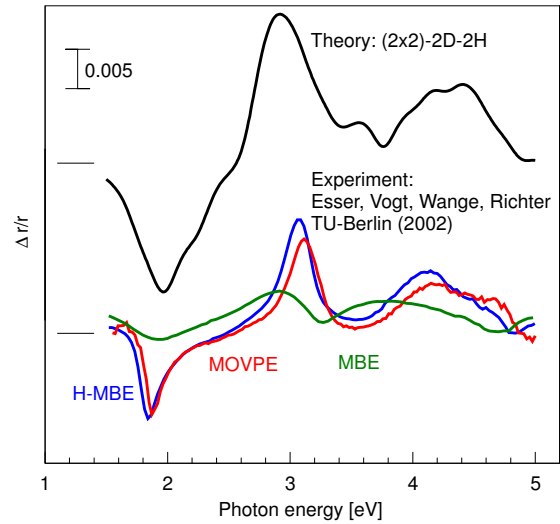


Abbildung VI.5: Berechnetes RA-Spektrum der (2x2)-2D-2H Oberflächenrekonstruktion und experimentelle Spektren. Sehr gute Übereinstimmung zwischen MOVPE-Spektrum und berechnetem Resultat. Nach Wasserstoffzugabe ist die RA von H-MBE praktisch identisch zum MOVPE-Resultat.

der unbedeckten InP-Oberfläche herausbilden². Strukturen für $\Delta\mu_H > 0$ hingegen können sich nur bei Vorhandensein von atomaren oder ionisiertem Wasserstoff ausbilden. Strukturen zwischen diesen beiden Extremen bilden sich bei vorhandenem molekularem Wasserstoff. Zwei generelle Trends sind feststellbar. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Wasserstoffs bindet er bevorzugt an oberflächlichen Phosphor statt an Indium. Weiterhin findet die Adsorption auf der obersten atomaren Lage statt, auch wenn darunterliegende Bindungsmöglichkeiten ebenfalls verfügbar sind. Dies könnte in der Tat die Ursache dafür sein, daß InP(001):H eine langreichweitige Ordnung aufweist, während andere III-V-Halbleiteroberflächen gewöhnlich von Wasserstoff geätzt werden. Sehr dominant in einem weiten Bereich experimenteller Randbedingungen ist die (2x2)-2D-2H Rekonstruktion. Wasserstoff ist hier am „unteren“ Phosphoratom des gekippten Phosphordimers gebunden, wobei die Position des Wasserstoffs für zwei aufeinanderfolgende Dimere unterschiedlich ist, Bild VI.3. Diese Struktur ist durchaus plausibel um die experimentelle Oberfläche zu beschreiben. Dennoch, eine rein energetische Betrachtung mittels Phasendiagramms reicht für eine eindeutige Festlegung nicht aus, da solche Betrachtungen nur Strukturen nahe am thermodynamischen Gleichgewicht erfassen, nicht aber kinetisch bedingte oder „eingefrorene“ Nichtgleichgewichtszustände. Wir berechnen daher auch die Bandstruktur dieser Oberfläche, Bild VI.6, mit einer DFT-LDA-Bandlücke am Γ -Punkt von 0.75eV . Bei Berücksichtigung von Quasiteilcheneffekten in der Größe von 0.5eV erhalten wir eine hervorragende Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $1.2 \pm 0.2\text{eV}$ [100]. Weiterhin berechnen wir ein STM-Bild dieser Struktur nach dem Ansatz von Tersoff und Hamann [106] mit der im Experiment verwendeten Spannung von -5eV , Bild VI.4. Deutlich erkennbar ist eine Zick-Zack-Struktur, die ebenso im Experiment sichtbar ist. Die hellen Punkte im STM rühren von der verbleibenden hängenden Bindung am Phosphordimer her, welcher der energetisch höchste besetzte Zustand der Oberfläche ist. Die energetisch tiefer liegende Wasserstoff-Phosphor-Bindung ist hingegen nicht im STM-Bild zu sehen, was die beobachteten Zick-Zack-Strukturen erklärt. Verschiebt man eine Dimerreihe entlang der [110]-Richtung um den Betrag des halben Oberflächengittervektors, so verändert sich die

²Aus Gründen der Übersichtlichkeit haben wir die c(4x4) Oberfläche zwischen (2x2)-2D und (2x2)-1D nicht ins Phasendiagramm eingetragen

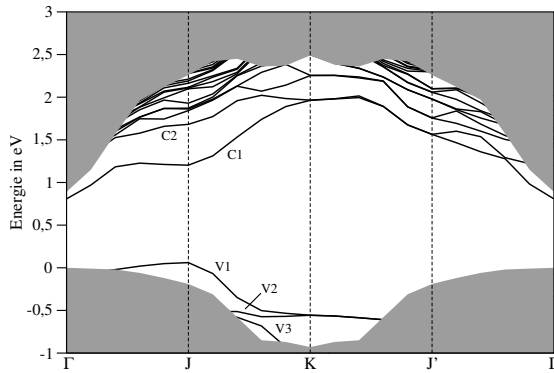


Abbildung VI.6: Bandstruktur der InP(001)-(2x2)-2D-2H Oberflächenrekonstruktion. Die grau markierten Bereiche entsprechen der projizierten Kristall-Bandstruktur.

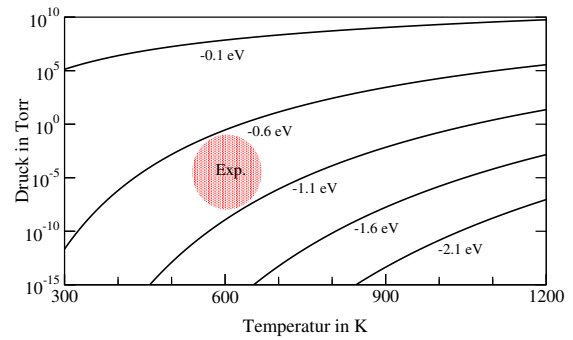


Abbildung VI.7: Die Änderung des chemischen Potentials von Wasserstoff bei endlichen Drücken und Temperaturen. Der markierte Bereich gibt die etwa vorhandenen experimentellen Bedingungen an.

Zick-Zack-Ketten bildende (2x2)-Rekonstruktion zur wabenbildenden (2x4)-Rekonstruktion, welche ebenfalls im experimentellen STM-Bild sichtbar ist. Der energetische Unterschied zwischen beiden Rekonstruktion beträgt weniger als 2 meV pro (1x1)-Zelle und liegt damit innerhalb der Rechengenauigkeit unserer Methode. Beide Strukturen sind daher als gleichermaßen stabil anzusehen und treten ja auch im Experiment gleichzeitig auf. Wir verwenden weiterhin simulierte RA-Spektren zur Strukturuntersuchung. Wir benutzen Gleichung (V-2) und verwenden für die Quasiteilchenapproximation einen konstanten Quasiteilchenshift von 0.5 eV zwischen Valenz- und Leitungsbändern. In Bild VI.5 vergleichen wir das RA-Spektrum der (2x2)-2D-2H Oberfläche mit dem der MOVPE-gewachsenen Oberfläche. Die experimentellen Charakteristiken wie die negative Anisotropie bei 1.85 eV und die beiden positiven bei 3.2 eV und 4.2 eV werden sehr gut reproduziert. Die geringen Abweichungen sind im wesentlichen auf das Fehlen von Lokalfeld- und exzitonischen Effekten zurückzuführen, die wir aufgrund der großen Superzelle und des k-Punktsatzes von 256 k-Punkten nur schwerlich hätten berücksichtigen können³. Wir finden also bezüglich der RA-Spektroskopie eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der energetisch favorisierten 2D-2H-Rekonstruktion und der experimentellen Oberfläche. Berücksichtigt man die thermodynamischen Randbedingungen die beim Wachstum der Oberfläche bestehen, so verschiebt sich das chemische Potential des Wasserstoffs $\Delta\mu_H$ zu kleineren Energien um etwa -0.6 eV bis -1.0 eV , Bild VI.7. Wir finden also auch in diesem Fall, daß die (2x2)-2D-2H Rekonstruktion unter wasserstoffreichen Bedingungen stabil ist.

Offensichtlich kann die (2x2)-2D-2H Oberflächenrekonstruktion alle experimentellen Ergebnisse hervorragend erklären. Um dennoch sicherzugehen, daß die Oberfläche tatsächlich wasserstoffbedeckt ist, wurde aufgrund unserer Rechnung von Esser *et al.* folgendes Experiment durchgeführt. Zunächst wurde eine phosphorreiche InP-Oberfläche mit Hilfe von MBE präpariert. Das RA-Spektrum dieser Oberfläche zeigt keine signifikanten Charakteristika und ist typisch für eine nichtgeordnete Oberfläche; gleichfalls durchgeführte LEED-Messungen weisen ebenfalls auf eine ungeordnete Oberfläche hin. Beide Ergebnisse sind konsistent mit vorherigen Resultaten von LaBella *et al.*. Setzt man diese ungeordnete Oberfläche jedoch einem Wasserstoff-Phosphor-Gasgemisch aus, so zeigt sich eine drastische Änderung der optischen Anisotropie. Das entsprechende RA-Spektrum ist ebenfalls in Bild VI.5 zu sehen, mit H-MBE bezeichnet und nahezu identisch mit dem der MOVPE-gewachsenen Oberfläche. Unterschiede sind auf die unterschiedliche Probenqualität und unterschiedliche Temperaturen zurückzuführen. Ebenso zeigt eine LEED-Messung (hier nicht abgebildet) dasselbe charakteri-

³In gewisser Weise scheint die Nichtberücksichtigung von Lokalfeld- und exzitonischen Effekten den Ergebnissen des letzten Kapitels zu widersprechen. Dennoch war es auch dort möglich, ebenso wie hier, einen qualitativen Vergleich zwischen Experiment und Rechnung schon in DFT-LDA+GWA zu führen. Insbesondere scheinen Vielteilcheneffekte auch einen etwas geringeren Einfluß auf die Spektren von III-V-Halbleitern zu haben, verglichen etwa mit Silizium.

stische Muster der (2x1)/(2x2)-MOVPE Oberfläche. Das Experiment zeigt daher, daß die wohlgeordnete (2x1)-Oberfläche nur in Anwesenheit von Wasserstoff ausgebildet werden kann, während unsere Rechnung diese Oberfläche als (2x2)-2D-2H Rekonstruktion identifiziert.

Dieses Resultat ist ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit [104, 105]. Mit Hilfe von Gesamtenergierechnungen und der Berechnung der optischen Anisotropie der energetisch favorisierten (2x2)-2D-2H Oberfläche konnte die MOVPE-präparierte Oberfläche als wasserstoffbedeckte Oberfläche identifiziert werden. Die (2x2)-2D-2H Oberfläche erfüllt die Elektronenzählregel. Es ist somit nicht notwendig eine Mott-Hubbard-artige starke Elektron-Elektron-Korrelation anzunehmen, um das Experiment zu verstehen. Im übrigen wurde mittlerweile auch von Li *et al.*, die zunächst ihr Mott-Hubbard-artiges Modell favorisierten, eine experimentelle Bestätigung unseres Ergebnisses gefunden [107]. Bemerkenswert ist dieses Resultat auch deswegen, weil MOVPE-präparierte Oberflächen, mit Ausnahme von Nitriden, immer als adsorbatfreie Oberfläche angesehen wurden, eine sorgfältigere Interpretation der gewachsenen Oberflächen scheint daher angebracht.

VI.3 Wasserstoffbedeckte GaP(001) Oberfläche

Die Eigenschaften von Galliumphosphid und Galliumphosphidoberflächen sind sehr ähnlich zu denen des Indiumphosphid. Wie Indiumphosphid bildet die (001)-Galliumphosphidoberfläche unter kationenreichen Bedingungen eine (2x4)-mixed-dimer Rekonstruktion aus, die bei phosphorreicheren Bedingungen über $\alpha 2(2x4)$ - und $\beta 2(2x4)$ -Rekonstruktionen in eine c(4x4) rekonstruierte Oberfläche übergeht [99, 108]. Anders als bei Indiumphosphid hingegen ist die c(4x4)-Rekonstruktion deutlich stabiler und nicht mit kleineren (2x2)-Rekonstruktionen entartet. Bei extremen kationenreichen Bedingungen zeigen Rechnungen weiterhin die Stabilität einer (2x4)-top-Ga-dimer Rekonstruktion, die aber im Experiment nicht beobachtet wird. Ebenso wie Indiumphosphid bilden Galliumphosphidoberflächen die mit MOVPE präpariert wurden eine (2x1)/(2x2)-rekonstruierte Oberfläche [109, 110]. STM-Bilder dieser Oberflächen zeigen ebenfalls Zick-Zack- und Honigwabenstrukturen gleich dem Indiumphosphid. Gesamtenergierechnungen, die Wasserstoff nicht mit berücksichtigten, waren, ähnlich wie bei Indiumphosphid, nicht in der Lage die gefundenen (2x1)/(2x2) befriedigend zu erklären [108]. Es liegt also nahe, auch im Falle der (2x1)/(2x2)-Galliumphosphidoberfläche von einer Wasserstoffbedeckung auszugehen.

Die numerischen Parameter der Rechnungen sind ähnlich den oben verwendeten. Mehr als 50 wasserstoffbedeckte (2x2)-Rekonstruktionen sowie mehr als 10 wasserstoffbedeckte (2x4)-Rekonstruktionen wurden untersucht. Für die chemischen Potentiale verwenden wir folgende berech-

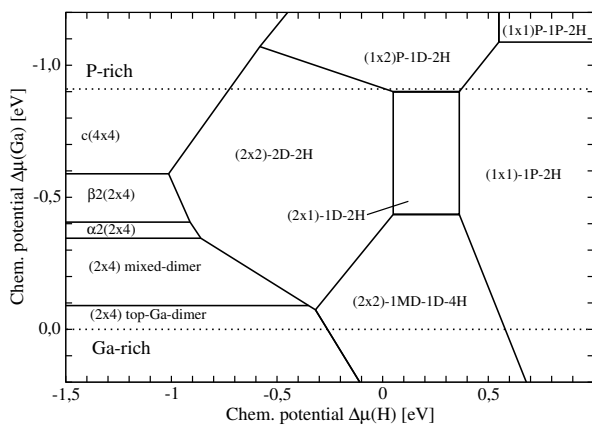


Abbildung VI.8: Berechnetes Phasendiagramm der dem Wasserstoff ausgesetzten Galliumphosphidoberfläche. Die unterbrochenen Linien begrenzen den thermodynamisch erlaubten Bereich für $\Delta\mu_{Ga}$.

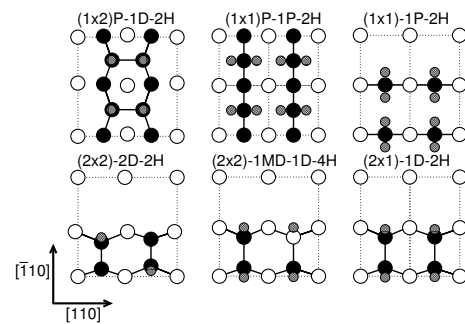


Abbildung VI.9: Strukturmodelle der im Phasendiagramm vorkommenden wasserstoffbedeckten GaP-Rekonstruktionen.

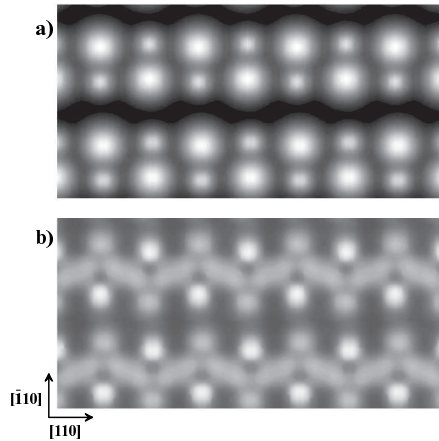


Abbildung VI.10: Berechnete STM-Bilder der GaP-(2x2)-2D-2H Oberflächenrekonstruktion für $\pm 3.5\text{eV}$. a) besetzte Zustände; b) unbesetzte Zustände.

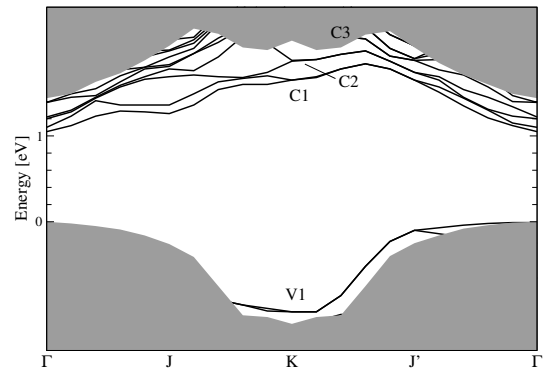


Abbildung VI.11: Bandstruktur der GaP(001)-(2x2)-2D-2H Oberflächenrekonstruktion. Die grau markierten Bereiche entsprechen der projizierten Kristall-Bandstruktur.

nete Werte, $\mu_{\text{GaP}}^{\text{Krist}} = -294.025\text{eV}$, $\mu_{\text{Ga}}^{\text{Krist}} = -113.539\text{eV}$, $\mu_{\text{H}}^{\text{Gas}} = -15.5\text{eV}$ sowie den experimentellen Wert für die Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{GaP}}^{\text{Krist}} = 0.91\text{eV}$. Das mit diesen Werten berechnete Phasendiagramm ist in Bild VI.8 gezeigt. Auffallend sind die doch beachtlichen Unterschiede zum Phasendiagramm von Indiumphosphid. Lediglich zwei Oberflächenrekonstruktionen sind bei vorhandensein von molekularem Wasserstoff stabil. Gemeinsam ist aber beiden Phasendiagrammen, daß die stabile und dominante Rekonstruktion die der (2x2)-2D-2H Oberfläche ist. Weiterhin ist das Auftreten der wasserstoffbedeckten Oberflächen bei erhöhtem Angebot von Wasserstoff sehr unterschiedlich. Während bei Indiumphosphid eine Adsorption von Wasserstoff bei etwa $\Delta\mu = -2.3\text{eV}$ einsetzt, adsorbiert Wasserstoff an Gallumphosphidoberflächen erst bei deutlich höherem chemischen Potential von $\Delta\mu = -1\text{eV}$. Dies ist insofern bemerkenswert auch wegen der vergleichsweise starken Phosphor-Wasserstoffbindung von 3.1eV in der Gasphase. Es scheint also so zu sein, daß die Adsorption von Wasserstoff an Gallumphosphid behindert wird, bzw. weniger günstig ist, als bei Indiumphosphid.

Auch hier genügt die (2x2)-2D-2H-Struktur der Elektronenzählregel und ist halbleitend mit einer DFT-LDA Bandlücke von etwa 1eV , Bild VI.11. Weiterhin berechnen wir STM-Bilder für besetzte und unbesetzte Zustände mit einer Spannung von $\pm 3.5\text{eV}$, wie im Experiment verwendet, Bild VI.10. Das berechnete STM-Bild der besetzten Zustände zeigt die schon bekannten Zick-Zack-Strukturen, die ebenfalls in experimentellen STM-Bildern von Töben *et al.* [111] auftreten. Die das Zick-Zack-Muster hervorruufenden hellen Punkte im STM stammen vom obersten besetzten Valenzband V1 in Bild VI.11, welche durch die vollbesetzten hängenden Bindungen am oberen Phosphoratom gebildet werden. Weiterhin zeigen wir das berechnete STM-Bild für unbesetzte Zustände. Schwach ausgeprägt ist ebenfalls eine Zick-Zack-Struktur erkennbar, die aber von einer fast linearen Kette unterlegt ist. Dieses STM-Bild ist wesentlich kontrastärmer und durch weniger Zustände gebildet, als das der besetzten Zustände. Vermutlich wird daher ein entsprechendes experimentelles STM-Bild eher „verschmierte“ parallele Linien zeigen, die wir so numerisch nicht simulieren konnten. Ein ähnliches STM-Bild ist auch im Falle des Indiumphosphid zu erwarten; leider sind uns keine entsprechenden Veröffentlichungen bekannt. Für die eindeutige Identifizierung der Oberfläche vergleichen wir auch hier berechnete mit gemessenen RA-Spektren, Bild VI.12. Die gemessenen RA-Spektren [111, 110, 112] zeigen teilweise deutliche Abweichungen voneinander, die zum Teil auf unterschiedliche Probenqualität, aber vor allem auch auf Temperatureffekte wie Rotverschiebung und Verbreiterung der Spektren zurückzuführen ist. Töben *et al.* [111] kombinierten Tieftemperatur RA-Messungen bei 20K mit LEED- und STM-Messungen und konnten so eindeutig zeigen, daß die Zick-Zack-Ketten bildende GaP(2x1)/(2x2)-Oberfläche das in Bild VI.12 gezeigte RA-Spektrum besitzt. Wir vergleichen dieses Spektrum mit einem von uns in der Näherung unabhängiger Quasiteilchen

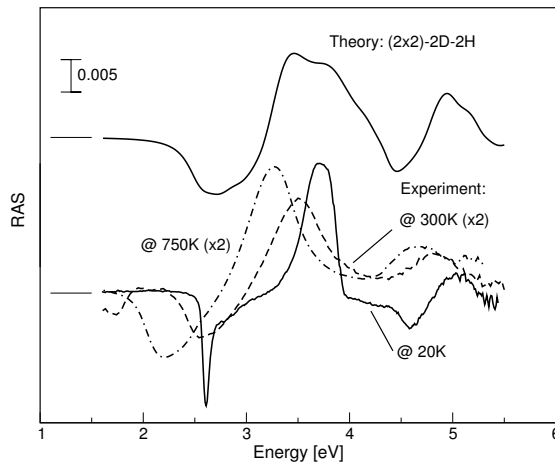


Abbildung VI.12: Berechnetes RA-Spektrum der GaP-(2x2)-2D-2H Oberflächenrekonstruktion und experimentelle Spektren bei 20 K [111], 300 K [110] und 750 K [112].

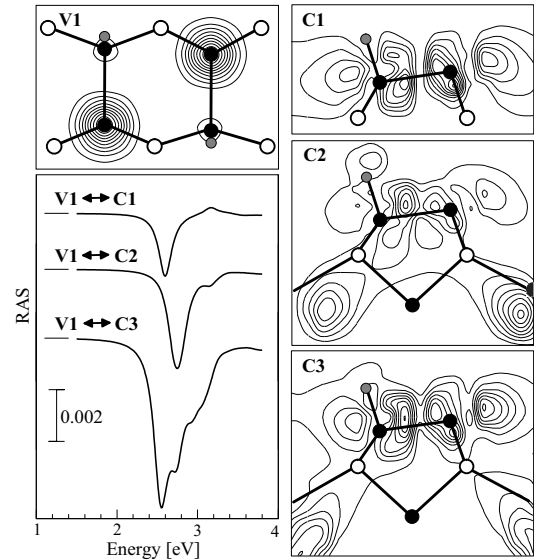


Abbildung VI.13: Berechnetes RA-Spektrum zwischen einzelnen Oberflächenzuständen. Die Orbitale der entsprechenden Zustände werden für den K-Punkt der OF-Brillouinzone dargestellt.

berechneten. Die Positionen der einzelnen Merkmale stimmen sehr gut mit dem Spektrum für 20 K überein. Dennoch zeigt unser Spektrum auch deutliche Abweichungen, die aufgrund des begrenzten k-Punktsatzes und der Nichtberücksichtigung von Vielteilcheneffekten auftreten. Die optische Anisotropie bei $3.4...3.7\text{ eV}$ ist recht typisch für Galliumphosphidoberflächen und nur wenig durch Oberflächengeometrie- und -stöchiometrie beeinflusst. Das RA-Minimum bei $2.3...2.6\text{ eV}$ hingegen läßt sich eindeutig der (2x2)-2D-2H-Oberfläche zuordnen. Um dessen Auftreten zu verstehen, haben wir die optische Anisotropie nach den einzelnen Oberflächenbeiträgen aufgelöst, Bild VI.13. Übergänge zwischen V1 und C1...C3 tragen zu über drei Vierteln zur ersten negativen Anisotropie bei. Es ist offensichtlich, daß insbesondere Übergänge zwischen der hängenden Bindung V1 und dem Oberflächenzustand C3 das RA-Spektrum dominieren. Zweifellos würde der sich schon teilweise in den Kristall erstreckende Zustand C3 bei Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten verändern. Durch die starke räumliche Überlappung der Zustände V1 und C1 ist es durchaus möglich, daß bei tieferen Temperaturen ein von diesem Übergang stammendes gebundenes Exziton auftritt, welches im Tieftemperatur-RA-Spektrum als scharfe Anisotropie beobachtet wird.

Auch im Falle der beobachteten (2x1)/(2x2)-Galliumphosphidoberfläche weisen die Ergebnisse unserer Rechnung auf eine wasserstoffbedeckte Oberfläche hin, die wir als (2x2)-2D-2H-Rekonstruktion identifizieren. Sowohl STM-Bilder als auch RA-Spektren der (2x2)-2D-2H-Rekonstruktion zeigen eine große Ähnlichkeit zwischen Indium- und Galliumphosphid. Ein signifikanter Unterschied hingegen besteht bei den ansonsten im Phasendiagramm auftretenden Oberflächen. Wasserstoff bindet sich bereits bei wesentlich kleinerem chemischen Potential an Indiumphosphid als an Galliumphosphid. Andere III-V-Halbleiteroberflächen wie die Antimonide zeigen keinerlei Tendenz zur Ausbildung von wasserstoffbedeckten Oberflächen [113]. Bei Galliumarsenid hingegen ist bekannt, daß Wasserstoff die Oberfläche ätzt, so daß sich keine stabile Oberfläche ausbilden kann. Bedenkt man, daß die Tendenz des Wasserstoffs sich an Galliumphosphid zu binden wesentlich schwächer ausgeprägt ist, als an Indiumphosphid und diese Tendenz sich womöglich bei den Arseniden wiederfindet, so scheint es durchaus möglich, daß Indiumarsenid eine wasserstoffbedeckte Oberfläche ausbildet, während dies bei Galliumarsenid nicht passiert.

VII Quasiteilchenkorrekturen und exzitonische Effekte für Moleküle

Die Berechnung von Quasiteilchenkorrekturen und exzitonischen Effekten für Moleküle erfolgt - im Prinzip zumindest - mit den selben Einschränkungen und Approximationen, wie für Kristalle und Oberflächen. Während aber Kristalle eine relativ homogene Struktur und damit einhergehende Ladungsdichte aufweisen, ist die räumliche Struktur von Molekülen wesentlich inhomogener. Damit verbunden ist eine stärker lokalisierte Elektronendichte in der Nähe der Atome, weit entfernt vom homogenen Elektronengas eines Metalls. Weiterhin ist die dielektrische Funktion und deren Abschirmungseffekt um Größenordnungen kleiner, so daß der Einfluß von Quasiteilchen- und exzitonischen Effekten wesentlich ausgeprägter ist. Wir werden alle Aspekte der Quasiteilchenkorrekturen und exzitonischen Effekte ausführlich am Beispiel von Monosilan SiH_4 diskutieren, aber auch Ergebnisse für andere Moleküle präsentieren. Unter dem Gesichtspunkt der optischen Anregungen und der Vielteilcheneffekte wurden Monosilan, SiH_4 , bzw. Silane allgemein $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ bereits von Rohlfing *et al.* [16] Vasiliev und Chelikowsky [15] sowie von Benedict *et al.* [3] untersucht. Diese Arbeiten verwenden allerdings unterschiedliche Formalismen und weisen teilweise beträchtliche Abweichungen sowohl zwischen berechneten Werten, als auch zum Experiment auf.

Ein sehr kritischer Punkt bei der Betrachtung der Vielteilcheneffekte für Moleküle ist das Problem der Konvergenz bezüglich Basissatz, Superzellengröße und Samplings sowohl im Orts- als auch im reziproken Raum. Da dies gleichermaßen Quasiteilchenkorrekturen als auch exzitonische Effekte betrifft, werden wir diese Frage in Abschnitt VII.3 ausführlich behandeln. Dort werden wir unsere Ergebnisse auch mit Werten aus der Literatur und dem Experiment vergleichen. Wir gehen daher in zwei Schritten vor, die den beiden wichtigsten Fragen bei der Berechnung von Vielteilcheneffekten entsprechen, die da wären: i) sind solche Rechnungen überhaupt möglich und wenn ja unter welchen Bedingungen und ii) wie genau, bzw. was sind die numerischen Grenzen der Genauigkeit? Zunächst betrachten wir Quasiteilchenkorrekturen und exzitonische Effekte von Monosilan in einer relativ kleinen Superzelle. Diese ist aber hervorragend geeignet, um alle numerischen Parameter zu testen und dabei auftretende Probleme gut erkennen zu können. Gleichwohl werden diese Rechnungen noch nicht vollständig konvergiert sein und daher von experimentellen und veröffentlichten Werten etwas abweichen. Im Anschluß daran erörtern wir ausführlich Fragen der Konvergenz. Es zeigt sich, daß eine konvergierte Vielteilchenrechnung mit hoher Genauigkeit und guter Übereinstimmung zum Experiment möglich ist.

VII.1 Quasiteilchenkorrekturen

Zunächst einige Vorbemerkungen. Anders als bei Kristallen und Oberflächen, spricht man bei Molekülen in der Regel nicht von Valenz- und Leitungsbändern, sondern von besetzten und unbesetzten Orbitalen. Das höchste besetzte Orbital (highest occupied molecular orbital) wird mit HOMO bezeichnet, während das tiefste unbesetzte Orbital (lowest unoccupied molecular orbital) auch LUMO genannt wird. Bezeichnungsweisen wie LUMO+1 oder HOMO-1 weisen auf energetisch höher bzw. tiefer liegende Orbitale hin. Die bei Kristallen auftretende Bandlücke entspricht bei Molekülen dem HOMO-LUMO-Gap. Um mit der allgemein üblichen Bezeichnungsweise der Festkörperphysik konsistent zu bleiben, werden wir aber, wann immer es möglich ist, den Begriff „Band“ dem diskreten „Energieniveau“ vorziehen sowie „Bloch-Funktion“ bzw. „Zustand“ für Molekülorbital benutzen.

Die numerische Beschreibung der Moleküle erfolgt wie schon bei den Oberflächen durch periodisch angeordnete Superzellen, die hinreichend groß sein müssen, um Wechselwirkungen zwischen

Band	DFT-LDA	Dyn	PP	Stat	Dyn-Stat	Diag-Stat	HF
1	-13.45	-16.82	-17.67	-18.52	-18.56	-19.44	-19.67
2,3,4	-8.42	-11.69	-11.86	-12.37	-12.40	-12.59	-12.77
5	-0.50	0.71	0.65	0.65	0.68	0.81	1.13
6,7,8	-0.04	2.60	2.53	2.64	2.67	3.15	3.43
Bandlücke	7.92	12.40	12.51	13.02	13.08	13.40	13.90

Tabelle VII.1: Quasiteilchenenergien in eV berechnet nach verschiedenen Approximationen für Monosilan. Die dielektrische Funktion wurde mit 260 Bändern berechnet. Dyn entspricht der vollen GW-Approximation, Gleichung (III–88) und (III–89); PP entspricht einer Plasmon-Pol-Approximation, Gleichung (III–97) und (III–98); Stat entspricht der statischen Näherung, Gleichung (III–99) und (III–100); Dyn-Stat entspricht Dynamisch, aber in statischer Näherung, also $\varepsilon^{QP} - \hbar z \equiv 0$; Diag-Stat entspricht Statisch, aber nur diagonale dielektrische Funktion; HF entspricht der Hartree-Fock-Approximation, $\Sigma = \Sigma^X$.

Nachbarmolekülen zu vermeiden. Wir fanden, daß ein Molekül-Molekül-Abstand von mindestens 10Å notwendig ist, damit Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gering und DFT-LDA bzw. DFT-GGA Energien ausreichend konvergiert sind. In diesem Fall werden die Bänder eines Quasimolekülkristalls dispersionslos und die zugehörigen Bloch-Funktionen entsprechen einer Linearkombination von identischen Molekülorbitalen in jeder Elementarzelle. Sämtliche Integrationen über die Brillouinzone können daher durch die Berechnung an einem k-Punkt ersetzt werden. Die Berechnung von Monosilan erfolgt in einer Superzelle mit 11.9Å Kantenlänge und 48 Gridpunkten. Monosilan ist im Grundzustand ebenso wie Methan ein tetraedisches Molekül; die berechnete Silizium-Wasserstoff-Bindungslänge beträgt 1.477Å. Für die Berechnung der dielektrischen Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen verwenden wir typischerweise neben den 4 besetzten Orbitalen 256 unbesetzte. Den Einfluß des Spins werden wir aus numerischen Gründen nicht mit berücksichtigen. Aus Δ SCF-Rechnungen wissen wir, daß Effekte der Spinpolarisation im Falle des Silan mit $\approx 0.1\text{eV}$ für Quasiteilchenenergien und exzitonische Effekte ohnehin gering ist. Über 2500 reziproke Gittervektoren werden für die Berechnung sämtlicher Matrizen im reziproken Raum verwendet, dies entspricht einer Abschneideenergie von etwa 90eV. Hartree-Fock-Energien sind mit diesem Abschneidekriterium bis auf einen Fehler von 0.1eV konvergiert. Noch eine Bemerkung zur dielektrischen Funktion. Wir berechnen die dielektrische Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen, Gleichung (III–20), mit $\varepsilon_{\lambda}^{QP} \stackrel{!}{=} \varepsilon_{\lambda}$, für alle \mathbf{G}, \mathbf{G}' -Vektoren bei benötigter Energie $\hbar\omega$. Danach wird diese Matrix invertiert, so daß auch Lokalfeldeffekte enthalten sind. Mit diesen so berechneten frequenzabhängigen inversen dielektrischen Matrizen werten wir Selbstenergie und exzitonische Effekte aus.

Wir betrachten fünf verschiedene Approximationen der Selbstenergie, deren Formalismus im dritten Kapitel beschrieben wurde. Die einfachste Art der Approximation ist die Vernachlässigung jeglicher Abschirmung, also die Verwendung der dielektrischen Funktion des Vakuums $\varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$. Diese Näherung scheint durchaus plausibel, ist doch die dielektrische Konstante für Moleküle relativ klein, z.B. $\varepsilon_{\text{SiH}_4}(\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0, \omega = 0) = 1.03$. In dieser Näherung reduziert sich die Selbstenergie, Gleichung (III–88) und (III–89), auf den energieunabhängigen Austauschterm $\Sigma = \Sigma^X$. Diese Näherung ist de-facto äquivalent zur Hartree-Fock-Approximation, die wir im folgenden auch so bezeichnen werden. Wir benutzen aber weiterhin Kohn-Sham-Orbitale und nicht Hartree-Fock-Orbitale als Eigenfunktionen.

Eine bessere Näherung stellt die statische COHSEX-Approximation nach Gleichung (III–99) und (III–100) dar. Wir werden diese Näherung sowohl mit der vollen nichtdiagonalen inversen dielektrischen Funktion, als auch nur mit ihrem diagonalen Anteil auswerten. Die näherungsweise Berücksichtigung der Dynamik kann mit Hilfe der Plasmon-Pol-Approximation, Gleichung (III–97) und (III–98), erfolgen. Auch hier verwenden wir die invertierte dielektrische Funktion mit Lokalfeldeffekten. Die im Rahmen der GW-Approximation und mit dielektrischer Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen exakte Bestimmung der Selbstenergie erfolgt mit Hilfe der energieabhängigen

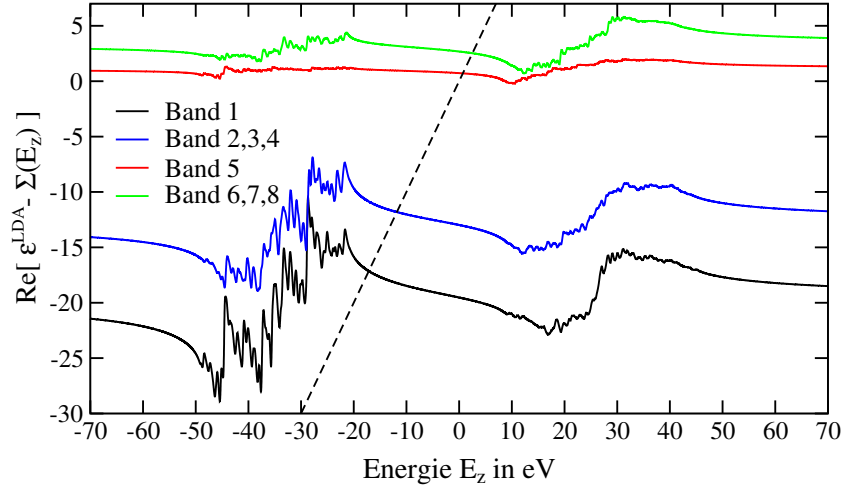


Abbildung VII.1: Energieabhängige Quasiteilchenkorrektur $\varepsilon_v^{QP} = \varepsilon_v + \Sigma_{vv}(\varepsilon_v^{QP})$ für die diagonalen Beiträge der Selbstenergiematrix; Schnittpunkte der Diagonale, gestrichelte Linie, mit der Selbstenergie markiert die Quasiteilchenenergien ε_v^{QP} .

Austausch-Korrelations-Selbstenergie, wie in Gleichung (III–88) und (III–89) angegeben. Wir werten das Energieintegral $\int \frac{d(\hbar\omega)}{\pi} \frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{q}+\mathbf{G}, \mathbf{q}+\mathbf{G}'; \omega)}{\varepsilon_v^{QP}(\mathbf{k}') - \hbar\omega + \hbar\omega \cdot \text{sign}(\varepsilon_v^{QP}(\mathbf{k}') - \mu)}$ für Σ^C , Gleichung (III–89), an 416 Stützstellen aus, die bis zu einer Energie von 50 eV äquidistant mit einer Schrittweite von 0.2 eV platziert werden. Für jede dieser Energien ist es also notwendig die dielektrische Funktion zu berechnen und zu invertieren, was zu einem erheblichen numerischen Aufwand führt. Zwischen 50 eV und 135 eV werten wir das Integral mit stetig wachsender Schrittweite aus; 135 eV ist gleichzeitig die obere Schranke der Integration. Für die Verbreiterung η sowohl in ε^{-1} als auch im Energieintegral verwenden wir ebenfalls 0.2 eV. Mit diesen Parametern ist das Energieintegral völlig konvergiert, in der Tat könnte man die Anzahl der Stützstellen und die obere Schranke der Integration noch beträchtlich reduzieren. Die Bestimmung der Quasiteilchenenergien muß selbstkonsistent durch Iteration auf der Energieachse erfolgen. Mit einem Startwert $\varepsilon_v^{QP} = \varepsilon_v$ oder $\varepsilon_v^{QP} = \varepsilon_v^{HF}$ für alle auftretenden Quasiteilchenenergien erhält man die echten Quasiteilchenenergien schon nach wenigen Iterationsschritten.

Die für diese Approximationen berechneten Quasiteilchenkorrekturen für die Diagonalelemente Σ_{vv} sind in Tabelle VII.1 zusammengefaßt. Aufgrund der Symmetrie des Monosilan zeigt das HOMO eine dreifache Entartung, die auch bei allen Quasiteilchenkorrekturen erhalten bleibt. Wir fassen daher diese drei Zustände zusammen. Ebenfalls entartet sollten auch die Zustände LUMO+1+2+3 sein. Wegen der zu geringen Superzellengröße wird diese Entartung aber künstlich aufgehoben, so daß sich energetische Differenzen für die Quasiteilchenenergien von etwa 0.1 eV ergeben. Die Größe der künstlichen Aufspaltung der Zustände erlaubt uns, die künstliche Wechselwirkung zwischen den Molekülen über die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung zu kontrollieren. Letztlich symmetrisieren wir aber diese Zustände. In optischen Spektren mit Quasiteilchen- und exzitonischen Effekten spielt diese Aufhebung der Entartung ohnehin keine Rolle. Das DFT-LDA HOMO-LUMO-Gap von 7.92 eV wird um fast 6 eV auf 13.90 eV in Hartree-Fock-Approximation aufgeweitet. Diese beiden Approximationen, DFT-LDA und Hartree-Fock, setzen gleichzeitig untere und obere Grenze für die Quasiteilchenenergien. Während DFT-LDA die Bandlücke um einige Elektronenvolt unterschätzt, überschätzt Hartree-Fock, aufgrund der fehlenden Abschirmung, die Bandlücke immer. Dennoch stellt Hartree-Fock bei Systemen mit schwacher Abschirmung eine bessere Näherung für die Bandlücke dar als DFT-LDA. Berücksichtigt man die Abschirmung näherungsweise durch Verwendung einer diagonalen dielektrischen Funktion, „Diag-Stat“ in Tabelle VII.1, so findet man eine relativ geringe Verkleinerung der Bandlücke auf 13.39 eV. Diese liegt aber noch deutlich um 1 eV über der als exakt anzusehenden Bandlücke mit voller Berücksichtigung der Dynamik, „Dyn“ in Tabelle VII.1. Dies ist insofern bemerkenswert, da eine diagonale Approximation, sogar mit dielektrischer Modellfunktion, für Kri-

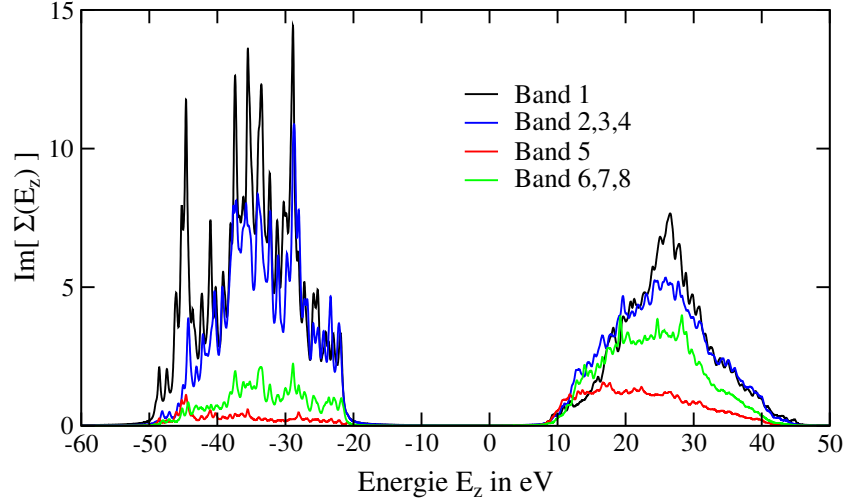


Abbildung VII.2: Imaginärteil der Selbstenergie. Deutlich erkennbar sind die Satelliten-Strukturen unterhalb von -20 eV und oberhalb von 10 eV, die von den Polstellen der inversen dielektrischen Funktion herrühren.

stalle und Oberflächen erfolgreich ist. Nicht hier aufgeführt ist das Ergebnis unter Einbeziehung der Dynamik in diagonalen dielektrischer Funktion. Dieses unterscheidet sich nur marginal vom statischen diagonalen Ergebnis und bringt keine weitere Verbesserung. Berücksichtigt man hingegen auch die Nichtdiagonalelemente der dielektrischen Funktion, „Stat“ in Tabelle VII.1, so findet eine weitere Verkleinerung der Bandlücke auf 13.01 eV statt. Auch hier ist die Abweichung von 0.6 eV zum exakten Ergebnis aber noch relativ groß. Die Plasmon-Pol-Approximation, „PP“ in Tabelle VII.1, ermöglicht die Berücksichtigung der Dynamik in der Selbstenergie näherungsweise. Es scheint in der Tat so zu sein, daß die Plasmon-Pol-Approximation die Dynamik hinreichend gut approximieren kann, die Ergebnisse unterscheiden sich nur relativ wenig von der exakten Rechnung, deren Bandlücke um 0.11 eV überschätzt wird. Berechnet man die Selbstenergie unter Berücksichtigung der Dynamik, „Dyn“ in Tabelle VII.1, so erhält man ein im Prinzip exaktes Resultat¹. Wir finden gegenüber der statischen Rechnung eine Anhebung der besetzten Zustände um 0.68 eV . Unbesetzte Zustände hingegen bleiben nahezu unverändert, so daß sich die Bandlücke auf 12.4 eV reduziert. Diese Änderung ist recht deutlich, so daß die Dynamik der Abschirmung in der Selbstenergie nicht vernachlässigt werden kann. Eine gute Möglichkeit um die Konvergenz der dynamischen Rechnung bezüglich der Energieintegration zu testen, ist die Berechnung der statischen Näherung mit dem dynamischen Modell, also die Vernachlässigung der Energiedifferenz $\varepsilon^{\text{QP}} - \hbar\omega \equiv 0$ im Nenner von Gleichung (III–89). Das Resultat dieser Rechnung ist in Tabelle VII.1 unter „Dyn-Stat“ angegeben. Die Abweichung zum normalen statischen Ergebnis beträgt nur 0.04 eV für jedes Band, was aufgrund einer endlichen Verbreiterung $\eta = 0.2\text{ eV}$ im Energieintegral der Selbstenergie auch zu erwarten ist. Dieses Resultat ist in der Tat sehr ermutigend, zeigt es doch, daß unsere Rechnungen selbstkonsistent hinsichtlich des Auffindens der Polstellen auf der Frequenzachse und damit der Quasiteilchenenergien sind und daß der Fehler der Selbstenergie etwa in der Größe von 0.1 eV zu erwarten ist.

Interessant sind die analytischen Eigenschaften der Selbstenergie als Funktion der Energie. Um diese zu untersuchen, haben wir zunächst den Realteil der Selbstenergie über der Energie in Bild VII.1 dargestellt. Wie man sieht, ist der Realteil der Selbstenergie zwischen -20 eV und 10 eV eine glatte Funktion der Energie mit negativem Anstieg. Für größere positive und negative Energien hingegen treten Satelliten-Strukturen auf, die bei Energien $\varepsilon_{\nu}^{\text{QP}} = \varepsilon_{\nu} \pm E_{\text{Satellit}}$ liegen sollten. Im Falle des Elektronengases der Festkörper müßten diese Strukturen zu den „shake-off“ und „shake-up“ Anregungen von Plasmonen Anlaß geben. Diese Satelliten-Strukturen sind hier ebenfalls Elementaranregungen

¹Exakt meint in diesem Zusammenhang die Berechnung der Selbstenergie in GW-Approximation mit dielektrischer Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen. Im strengen Sinne exakt ist eine solche Rechnung natürlich nicht, Abweichungen vom wahren Wert dürften aber vernachlässigbar sein.

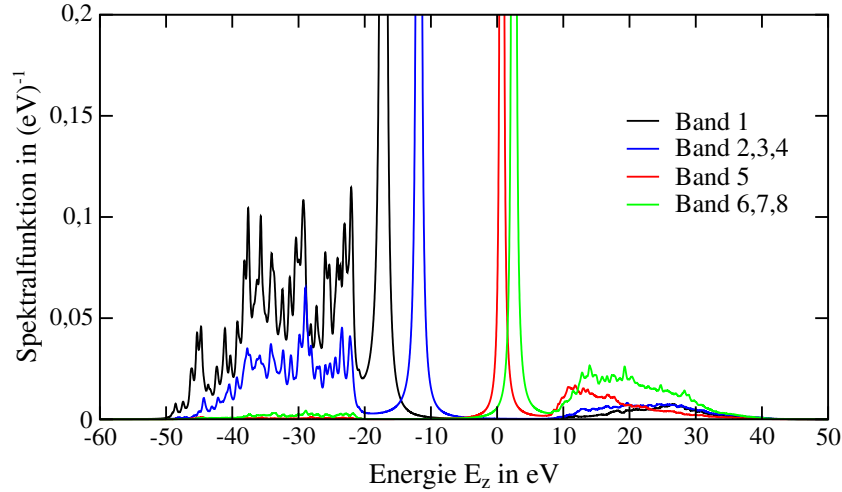


Abbildung VII.3: Spektralfunktion der Quasiteilchengreensfunktion für die ersten 8 Bänder.

des abschirmenden inhomogenen Elektronengases des Moleküls, Bild VII.2, die sich als Strukturen im Imaginärteil der inversen dielektrischen Matrix manifestieren, in der Regel geringfügig verschobene DFT-LDA-Paaranregungen. Bei genauerer Inspektion der Satellitenstruktur finden wir Plasmafrequenzen oberhalb von 9 eV , was etwa der Energie der Bandlücke entspricht. Rein rechnerisch erhält man für die Plasmafrequenz $\omega_{\text{PL}} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n(0)}{m_e}}$ des Superzellen-Kristalls eine deutlich kleinere Energie von 2.55 eV . Da die Dichte $n(0)$, anders als bei Kristallen, von der Größe der Superzelle abhängt, ist diese Plasmafrequenz keine wohldefinierte Größe des Systems mehr und zur Beschreibung der Satellitenanregungen eigentlich ungeeignet. Wir haben daher die Plasmon-Pol-Approximation mit einer Plasmafrequenz von 8 eV wiederholt, was etwa dem HOMO-LUMO-Gap entspricht. Die unbesetzten Zustände bleiben nahezu unverändert, wie man aufgrund der obigen Resultate auch erwarten würde. Die besetzten Zustände hingegen werden um etwa 0.3 eV zu tieferen Energien verschoben, so daß die Plasmon-Pol-Bandlücke mit dieser Plasmafrequenz 12.8 eV beträgt.

Unter Plasmon-Polen versteht man eigentlich kollektive Resonanzen des relativ zum Gitter schwingenden Elektronengases. Es ist natürlich fraglich, inwieweit eine solche Näherung bei einem isolierten System wie einem Molekül noch sinnvoll ist. Unter dem Einfluß äußerer Felder werden die Elektronen im Molekül sicher ebenfalls schwingen. Da die Molekülorbitale aber dispersionslos sind, kann wohl nicht von kollektiven Anregungen ausgegangen werden, vielmehr wird die Abschirmung durch die einzelnen Interband-Übergänge dominiert werden, die zu Oszillatorbeiträgen Anlaß geben. Unter der niedrigsten Oszillatorfrequenz selbst kann man dabei vermutlich am ehesten die HOMO-LUMO Übergangsenergie verstehen, die der ersten resonanten Anregung entspricht. Als obere Grenze der Oszillatorschwingungen kann in guter Näherung die Ionisierungsenergie des Moleküls angenommen werden, die bei Monosilan etwa um 12.6 eV liegt. Praktisch haben wir daher eher ein Zwei-Oszillator-Modell anzunehmen,

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_{p1}^2}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{\omega_{p2}^2}{\omega_2^2 - \omega^2} \quad (\text{VII-1})$$

mit zwei Eigenfrequenzen $\hbar\omega_1 = \varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}$ und $\hbar\omega_2 = \text{Ionisierungsenergie}$, wobei die Oszillatortärkensummenregel nun für die Summe der Plasmafrequenzen $\omega_{p1}^2 + \omega_{p2}^2$ gelten muß.

Für sehr hohe Oszillatorfrequenzen geht das für Abschätzungen verwendete Ein-Plasmon-Pol-Modell in die statische Näherung über. Für kleine Frequenzen hingegen wird die Quasiteilchenenergie unterschätzt werden, aber immer noch oberhalb der DFT-LDA Energie liegen. Per Konstruktion ist also sichergestellt, daß das Plasmon-Pol-Modell immer passable Quasiteilchenkorrekturen liefert. Dennoch werden wir später noch feststellen, daß das verwendete Plasmon-Pol-Modell mit einer Oszillatorfrequenz eine ungenügende Näherung für Moleküle darstellt.

Betrachten wir zunächst noch einmal den Realteil der Selbstenergie. Die Quasiteilchenenergien erhält man selbstkonsistent durch Iteration der Energie aus der Bedingung $\varepsilon_v^{\text{QP}} = \varepsilon_v + \text{Re}[\Sigma_{vv}(\varepsilon_v^{\text{QP}})]$. Dies entspricht dem Schnittpunkt der Diagonalen $\varepsilon_v^{\text{QP}} = E_z$ mit den jeweiligen Quasiteilchenkorrekturen $\text{Re}[\varepsilon_v + \Sigma_{vv}(E_z)]$, dargestellt ebenfalls in Bild VII.1. Da der Anstieg von $\text{Re}[\Sigma_{vv}(\varepsilon_v^{\text{QP}})]$ im relevanten Energiebereich nahezu konstant ist, ist es möglich die Selbstenergie um $\Sigma_v(\varepsilon_v) + (\varepsilon_v^{\text{QP}} - \varepsilon_v)(\delta\Sigma_v(\varepsilon_v)/\delta\varepsilon_v)$ zu entwickeln. Die mögliche lineare Entwicklung der Selbstenergie ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß die Wechselwirkungen zwischen den Quasiteilchen gering, also die Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie $\Sigma_{v\mu}$ klein sind. Wir werden diese Vermutung weiter unten untersuchen. Der Anstieg der Selbstenergie erklärt aber auch das unterschiedliche Verhalten der besetzten und unbesetzten Zustände bezüglich der dynamischen und statischen Approximation. Während der Anstieg der unbesetzten Zustände mit -0.02eV/eV sehr gering ist, finden wir für die besetzten Zustände Werte um -0.14eV/eV . Die unbesetzten Zustände zeigen daher nur eine geringe Energieabhängigkeit und werden in statischer Näherung schon gut beschrieben, während für die besetzten Zustände die Energieabhängigkeit nicht vernachlässigt werden kann. Bemerkenswert ist, daß der Anstieg der Selbstenergie für die besetzten Zustände dieselbe Größe hat, wie auch in Kristallen [114].

Zwischen -20eV und 10eV verschwindet der Imaginärteil der Selbstenergie nahezu vollständig, Bild VII.2. Betrachten wir dazu die Spektraldarstellung der Quasiteilchengreensfunktion

$$G_{vv}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{A_{vv}(\omega)}{z - \omega} \quad (\text{VII-2})$$

mit der Spektralfunktion in Diagonalnäherung

$$A_{vv}(\omega) = i \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \{G_{vv}(\omega + i\eta) - G_{vv}(\omega - i\eta)\} \cong \frac{2|\text{Im}\Sigma_{vv}(\omega \pm i\eta)|}{[\hbar\omega - \varepsilon_v - \text{Re}\Sigma_{vv}(\omega \pm i\eta)]^2 + [\text{Im}\Sigma_{vv}(\omega \pm i\eta)]^2} \quad (\text{VII-3})$$

Diese Spektralfunktion ist in weiten Teilen proportional zum Imaginärteil der Selbstenergie. Zusätzlich führt aber das Verschwinden des Imaginärteils der Selbstenergie zum Auftreten eines Quasiteilchen-Peaks in der Spektralfunktion, Bild VII.3. Die reziproke Linienbreite dieses Quasiteilchen-Peaks entspricht der Lebensdauer des Quasiteilchens. Die lange Lebensdauer der Quasiteilchen im Monosilan ist gleichbedeutend mit einer nur schwachen Dämpfung der elektronischen Anregung. Somit ist Bild VII.3 der eigentliche Nachweis, daß die Beschreibung des Anregungsspektrums auf Grundlage der Greensfunktionen (II-37) einen sinnvollen Ansatz zur Beschreibung der Quasiteilchen-Anregungsenergien auch bei Molekülen darstellt.

VII.1.1 Nichtdiagonale Beiträge

Bisher haben wir ausschließlich die diagonalen Beiträge der Selbstenergie Σ_{vv} betrachtet, ohne die Nichtdiagonalelemente zu berücksichtigen. Aufgrund der oben besprochenen analytischen Eigenschaften der Selbstenergie scheinen die Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie auch bei Molekülen von nur geringer Bedeutung zu sein. Mit anderen Worten, die DFT-LDA-Wellenfunktionen stellen auch hier bereits eine gute Näherung für die Quasiteilchenwellenfunktionen dar. Um den tatsächlichen Einfluß zu untersuchen, berechnen wir im folgenden die Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie in statischer Näherung; für die dominanten Diagonalelemente nehmen wir auch weiterhin die dynamische Näherung. Diese Näherung ist sicherlich gerechtfertigt, da die dynamischen Effekte einen relativ geringen, $< 20\%$, Anteil an der gesamten Selbstenergie der Diagonalelemente haben. Ein vergleichbarer Einfluß bei den Nichtdiagonalelementen würde das Gesamtergebnis nicht wesentlich beeinflussen, zumindest so lange nicht, wie die Nichtdiagonalelemente klein gegenüber den Hauptdiagonalelementen der Selbstenergie sind. In Tabelle VII.2 zeigen wir die Selbstenergiematrix für die ersten zehn Bänder, die im statischen Fall hermitesch ist. Die Diagonale enthält die schon besprochenen Quasiteilchenenergien für die vier besetzten, bindenden Orbitale und für die vier darauf

Band	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	-16.810	0.000	0.000	0.000	-0.134	-0.001	0.000	0.001	0.116	0.008
2	0.000	-11.675	0.000	0.000	0.002	-0.012	-0.005	0.001	-0.003	0.037
3	0.000	0.000	-11.675	0.000	-0.002	0.002	-0.009	0.000	0.000	0.007
4	0.000	0.000	0.000	-11.675	0.000	0.005	0.002	-0.008	0.000	-0.005
5	-0.205	0.008	-0.006	0.001	0.721	-0.023	0.004	0.004	-0.871	-0.048
6	0.005	-0.069	-0.026	0.003	0.010	2.532	0.001	0.015	-0.031	0.121
7	-0.004	-0.044	-0.001	0.029	-0.005	-0.002	2.588	-0.003	-0.012	0.063
8	0.002	-0.022	0.022	-0.078	-0.002	0.000	-0.001	2.725	0.001	0.037
9	0.076	0.047	-0.041	0.009	0.120	0.038	-0.013	0.030	1.324	0.007
10	0.004	-0.225	-0.207	0.103	-0.018	-0.137	-0.050	0.034	0.008	1.403

Tabelle VII.2: Matrix der Quasiteilchenenergien $\delta_{\lambda,\lambda'}[\varepsilon_{\lambda} + \langle \lambda | \Sigma^{\text{DYN}}(\varepsilon_{\lambda}^{\text{QP}}) - V^{\text{XC}} | \lambda \rangle] + (1 - \delta_{\lambda,\lambda'})\langle \lambda | \Sigma^{\text{STAT}} - V^{\text{XC}} | \lambda' \rangle$ für die ersten 10 Bänder. Die Matrix ist hermitesch. Die obere Dreiecksmatrix (blau) einschließlich der Hauptdiagonalen (grün) zeigt die Realteile, die untere Dreiecksmatrix (gelb) die Imaginärteile.

folgenden unbesetzten antibindenden Orbitale. Darüberliegende Zustände sind Streuzustände und eigentlich nicht mehr dem Molekül zuzuordnen. Bemerkenswert ist, daß obwohl die Streuzustände in DFT-LDA-Rechnung oberhalb der unbesetzten Molekülzustände liegen, dies bei den Quasiteilchenenergien nicht mehr der Fall sein muß. Tatsächlich finden wir, Tabelle VII.2, daß die Streuzustände neun und zehn energetisch unterhalb der Molekülzustände sechs bis acht liegen, die ansonsten erhalten bleibende Bandordnung ist also durch die Streuzustände gestört. Dieser Einfluß von Austausch ist schon in Hartree-Fock-Approximation beobachtbar und offenkundig unabhängig von der verwendeten Abschirmung. Die Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie sind klein gegenüber den Diagonalelementen mit einer Ausnahme. Die Wechselwirkung zwischen HOMO und erstem Streuzustand ist nicht vernachlässigbar und sollte zu einer Mischung von beiden Zuständen führen.

Betrachten wir zunächst die Eigenvektoren und Eigenwerte für die Selbstenergiematrix der ersten acht, nur dem Molekül zugehörigen Orbitale. In Tabelle VII.3 sind die dazugehörigen Eigenwerte und Eigenvektoren aufgeführt. Die Eigenwerte sind nahezu unverändert und auch die Eigenvektoren der meisten Orbitale zeigen nur geringe Abweichungen zum diagonalen Ergebnis. Damit finden wir also das bei Kristallen bekannte Resultat, daß Quasiteilchenwellenfunktionen und DFT-LDA-Wellenfunktionen praktisch identisch sind. Für die entarteten Orbitale zwei bis vier hingegen findet eine deutliche Mischung der Zustände statt. Obwohl der Orbitalcharakter der DFT-LDA-Wellenfunktionen für diese drei Zustände in unserer numerischen Rechnung unterschiedlich ist, sind die dazugehörigen DFT-LDA-Energien entartet. Die entsprechenden Quasiteilchenwellenfunktionen (III-65), $\psi_{\mu}^{\text{QP}}(\mathbf{x}) = \sum_{\lambda} A_{\mu\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{x})$, dagegen besitzen gemäß der Symmetrie des Monosilanmoleküls äquivalente Orbitale. Die Linearkombination der drei DFT-LDA-Wellenfunktionen zu drei äquivalenten Quasiteilchenwellenfunktionen beinhaltet wegen der Entartung keine neue Information. Bereits die DFT-LDA-Wellenfunktionen hätten diese Äquivalenz besitzen können. Die Mischung ist daher lediglich eine unitäre Drehung im Unterraum der drei Zustände. Dennoch zeigt dieses Resultat, daß unsere Vorgehensweise vernünftig ist und zu richtigen Ergebnissen führt. Die Orbitale der DFT-LDA-Wellenfunktionen und der Quasiteilchenwellenfunktionen für diese Zustände sind in Bild VII.1.1 gezeigt. Jedes Quasiteilchenorbital überdeckt zwei Wasserstoffatome, so daß genau drei Kombinationen entsprechend der T_d -Symmetrie im Monosilan möglich sind.

Diagonalisiert man die Selbstenergiematrix für zehn, anstatt für 8 Bänder, so erhält man ein ähnliches Bild. Die Eigenwerte und Eigenvektoren der besetzten Zustände sind praktisch unverändert gegenüber dem vorigen Resultat. Ebenso unverändert sind die unbesetzten Orbitale sechs bis acht. Eine dramatische Änderung hingegen tritt bei den Zuständen fünf und neun auf, die über ein nicht vernachlässigbares Nichtdiagonalelement der Selbstenergie gekoppelt waren. Diese starke Koppelung kommt vom großen Überlapp der Wellenfunktionen, die beide einen sehr ähnlichen Orbitalcharakter haben, zustande. Die Eigenwerte beider Zustände ändern sich derart, daß Zustand fünf abgesenkt ist gemäß $\tilde{\varepsilon}_{5,9} \approx 1/2(\varepsilon_5 + \varepsilon_9) \mp \sqrt{1/4(\varepsilon_5 + \varepsilon_9)^2 - (\varepsilon_5 \cdot \varepsilon_9 - |\Sigma_{5,9}|^2)}$ während Zustand neun nahezu auf

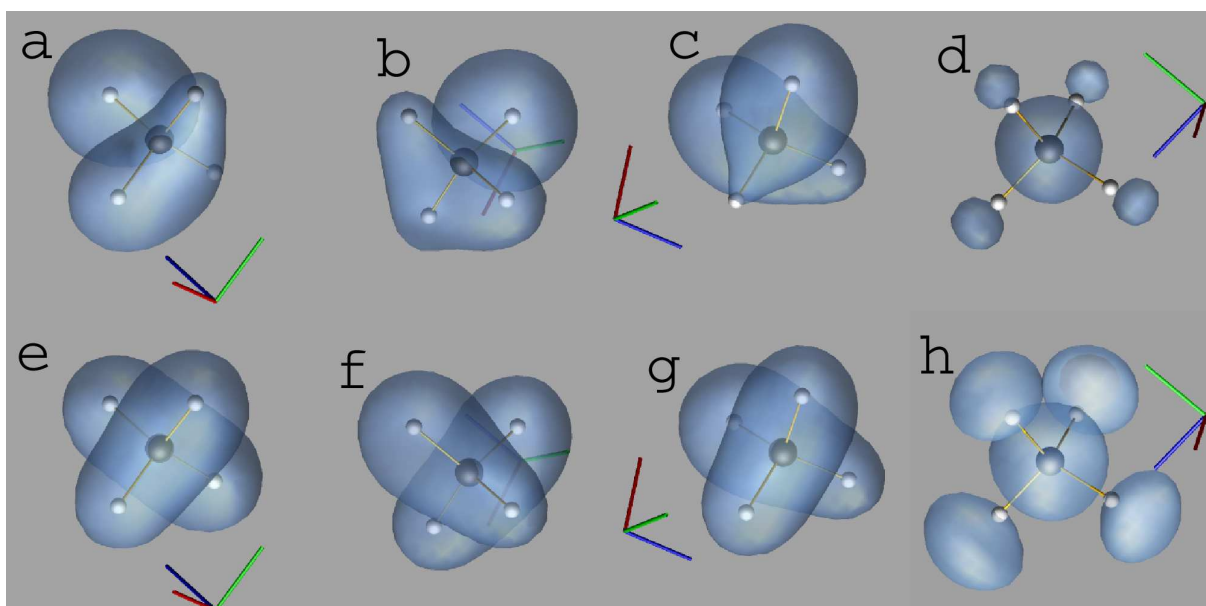


Abbildung VII.4: DFT-LDA-Wellenfunktionen, obere Reihe, und Quasiteilchenwellenfunktionen, untere Reihe, für die drei entarteten HOMO-Zustände, (a,b,c und e,f,g) sowie für das LUMO (d und h). Das Achsenkreuz gibt die Lage im Raum an.

Band	Eigenwerte	Vektoren							
1	-16.814	0.999	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000
2	-11.676	0.000	0.791	0.313	0.524	0.000	0.004	0.003	0.002
3	-11.675	0.000	0.191	0.942	0.274	0.000	0.000	0.001	0.000
4	-11.676	0.000	0.579	0.117	0.806	0.000	0.002	0.000	0.005
5	0.724	0.013	0.000	0.000	0.000	0.999	0.014	0.003	0.002
6	2.532	0.000	0.004	0.002	0.000	0.014	0.996	0.032	0.074
7	2.588	0.000	0.003	0.000	0.001	0.003	0.033	0.999	0.017
8	2.727	0.000	0.001	0.001	0.005	0.001	0.074	0.018	0.997

Tabelle VII.3: Eigenwerte und Betrag der Eigenvektoren der Selbstenergiematrix für die ersten acht Zustände. Eigenwerte und Vektoren sind zeilenweise aufgeführt. Die blau markierten Anteile zeigen die Mischung der entarteten Bänder 2,3,4 an.

Band	Eigenwerte	Vektoren									
1	-16.815	0.999	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000
2	-11.684	0.000	0.713	0.620	0.325	0.000	0.004	0.002	0.001	0.000	0.024
3	-11.675	0.000	0.259	0.665	0.699	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.000
4	-11.676	0.000	0.650	0.414	0.636	0.000	0.002	0.000	0.005	0.004	0.000
5	0.092	0.007	0.002	0.002	0.000	0.812	0.015	0.002	0.007	0.581	0.026
6	2.557	0.000	0.004	0.003	0.000	0.022	0.921	0.351	0.098	0.045	0.120
7	2.599	0.000	0.005	0.002	0.002	0.012	0.338	0.932	0.037	0.029	0.113
8	2.730	0.000	0.002	0.000	0.005	0.014	0.097	0.026	0.993	0.031	0.045
9	1.956	0.013	0.001	0.003	0.001	0.581	0.038	0.034	0.031	0.807	0.077
10	1.372	0.000	0.016	0.015	0.007	0.021	0.158	0.064	0.035	0.073	0.981

Tabelle VII.4: Eigenwerte und Betrag Eigenvektoren der Selbstenergiematrix für die ersten zehn Zustände. Eigenwerte und Vektoren sind zeilenweise aufgeführt. Die blau markierten Anteile zeigen die Mischung der Bänder 2,3,4 an. Die rot markierten Anteile zeigen die Mischung der Bänder 5 und 9 an. Die Ordnung der Eigenwerte und Eigenvektoren wurde entsprechend dem größten Anteil der Kohn-Sham-Orbitale am jeweiligen Quasiteilchenzustand gewählt, so daß die Reihenfolge der Eigenwerte und Eigenvektoren möglichst den Kohn-Sham-Zuständen entspricht.

die Gesamtenergie ($\varepsilon_5 + \varepsilon_9$) beider Zustände angehoben wird. Der Orbitalcharakter beider Zustände ändert sich ebenfalls deutlich. Der vormalige Streuzustand, Band neun, war immer noch nahe des Moleküls mit molekülartigem Charakter lokalisiert, der entsprechende Quasiteilchenzustand hingegen ist nahezu vollständig delokalisiert. Auch der antibindende unbesetzte Quasiteilchenzustand, Band fünf, ändert seine Gestalt, Bild VII.1.1. Insbesondere wird der Schwerpunkt der Ladungsdichte vom Siliziumatom teilweise zu den Wasserstoffatomen transferiert, die prinzipielle Gestalt bleibt allerdings unverändert. Nimmt man noch weitere Streuzustände mit in die Rechnung auf, so zeigt sich, daß auch die Quasiteilchenzustände sechs bis acht mit Streuzuständen derart wechselwirken, daß die Quasiteilchenenergien zu tieferen Energien verschoben werden. Wir finden also eine nicht vernachlässigbare Verschiebung aller antibindenden Molekülorbitale zu tieferen Energien, verbunden mit einer gewissen Delokalisierung dieser Orbitale, bei Einbeziehung von Streuzuständen in die Selbstenergiematrix. Dies ist qualitativ auch zu erwarten, liegen doch alle diese Zustände, im Gegensatz zum DFT-LDA-Bild, jetzt oberhalb des Vakuumniveaus. Lediglich die besetzten Zustände bleiben nahezu unverändert und sind, abgesehen von den entarteten Bändern, diagonal in der Selbstenergiematrix. Wir vermerken hier nur noch, daß der Einfluß der Streuzustände und insbesondere die Abweichungen der Quasiteilchenwellenfunktionen von den DFT-LDA-Wellenfunktionen in Kristallen, für die die DFT-LDA schon die richtige Bandordnung liefert, nicht beobachtet wird und insofern ungewöhnlich ist. Die Frage, ob die Einbeziehung der Streuzustände gerechtfertigt ist, erörtern wir im anschließenden Abschnitt.

VII.2 Optische Spektren

Obwohl optische Anregungen relativ schwierig bei Molekülen zu messen sind, gibt es für Monosilan zahlreiche Arbeiten. Die unterschiedlichen experimentellen Arbeiten stimmen dabei recht gut überein, dennoch sind Abweichungen vorhanden. Itoh *et al.* [115] finden drei optische Anregungen in Monosilan, an den Energien 8.8, 9.7 und 10.7 eV. Eine nur kurz zuvor veröffentlichte Arbeit von Dillon *et al.* [116] findet hingegen vier optische Übergänge, die bei 8.9, 9.7, 10.0 und 11.0 eV liegen. Ebenfalls vier Übergänge wurden von Suto *et al.* [117] veröffentlicht, die aber zum Teil von denen von Dillon *et al.* abweichen, bei den Energien 8.98, 9.7, 10.8/11.3 und 11.4 eV. Der Übergang 10.8/11.3 eV wird nach Suto *et al.* durch eine Jahn-Teller-Aufspaltung verursacht. Darüberhinaus sind alle diese Übergänge stark durch die Ankopplung an Schwingungs- und Rotationszustände verbreitert. Wir können also davon ausgehen, daß Monosilan mindestens die drei spektroskopischen Übergänge 8.9, 9.7 und 10.8 eV besitzen sollte, möglicherweise aber auch Übergänge bei 10.0 eV und 11.4 eV. Da experimentelle Spektren nur für den Extinktionskoeffizienten (absorption cross section) mit großer spektraler Verbreiterung vorliegen, ist der Vergleich mit dem Experiment nicht einfach möglich. Wir deuten daher experimentelle Übergänge in unseren Spektren zum Vergleich nur durch punktierte Linien an.

In Bild VII.5 zeigen wir die DFT-LDA-Spektren für verschiedene Anzahlen von unbesetzten Zuständen. Das erste Absorptionsmaxima liegt bei 7.95 eV und wird von HOMO-LUMO Übergängen verursacht. Das zweite Maxima liegt bei etwa 0.5 eV höherer Energie und ist auf Übergänge HOMO-LUMO+1+2+3 zurückzuführen. Die weiteren Übergänge oberhalb von 9 eV stammen von HOMO-Übergängen in Streuzustände und beschreiben eigentlich schon mehr Photoemission von Elektronen. Ebenso wie schon bei den Kristallen, tritt auch bei Molekülen eine Unterschätzung der Bandlücke ein, so daß die erste DFT-LDA-Absorption etwa 0.9 eV tiefer liegt, als die erste experimentell gefundene Anregung.

In Bild VII.6 und VII.7 sind die Spektren mit diagonalen und voller Quasiteilchenkorrektur abgebildet. Die Spektren für acht Bänder sind in beiden Näherungen identisch. Wir fanden bereits bei der Besprechung der Quasiteilchenkorrekturen keine Änderung der Eigenwerte für diese Anzahl der Bänder; die Mischung der drei entarteten HOMO-Orbitale in nichtdiagonaler Näherung ändert ebenso wenig an den physikalischen Gegebenheiten. Anders stellt sich der Fall bei Einbeziehung von Streu-

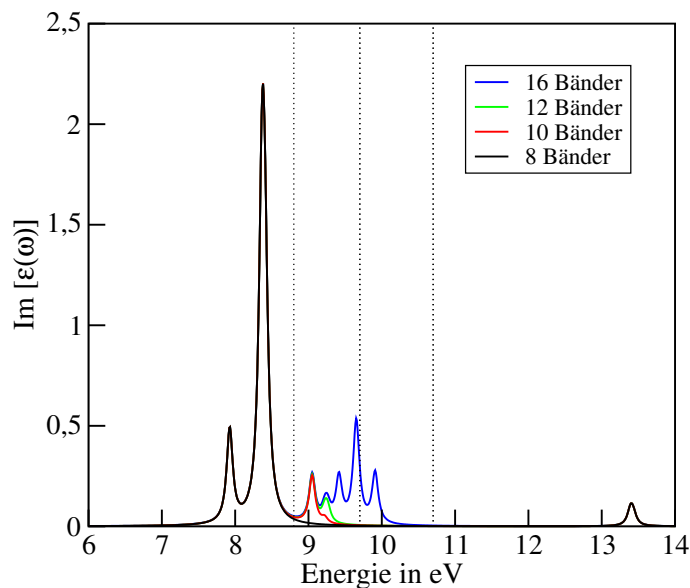


Abbildung VII.5: DFT-LDA-Spektren für Monosilan; 11,9 Å Zelle; Verbreiterung $\eta = 0.05\text{eV}$; experimentelle Anregungen durch gepunktete Linien angedeutet.

zuständen dar. Wir fanden eine starke Wechselwirkung des LUMO mit dem ersten Streuzustand und eine Änderung der Quasiteilchenenergien. Dementsprechend sind auch die Spektren mit und ohne Diagonalelemente verschieden. Die Spektren mit diagonalen Quasiteilchenkorrektur zeigen, für zehn und mehr Bänder, zwischen dem HOMO-LUMO und dem HOMO-LUMO+1+2+3 Übergang Strukturen die von den Streuzuständen stammen. Die Quasiteilchenkorrekturen für die tiefer liegenden Streuzustände waren geringer als die des LUMO+1+2+3, so daß diese Anteile des Spektrums unterhalb des HOMO-LUMO+1+2+3 Übergangs liegen. Verwendet man die volle Quasiteilchenkorrektur, so ergibt sich ein komplizierteres Bild. Durch die Einmischung der Streuzustände kann nicht mehr eindeutig zwischen einzelnen vormaligen DFT-LDA-Zuständen unterschieden werden. Die meisten Maxima im Spektrum tragen Anteile von mehreren DFT-LDA-Übergängen. Beiden Quasiteilchenkorrekturen ist aber gemein, daß die Lage der im Experiment gefundenen Anregungsenergien völlig überschätzt wird.

In Bild VII.8 und VII.9 zeigen wir die Spektren die mit Quasiteilchenkorrekturen und exzitronischen Effekten berechnet wurden. Auch hier sind die Unterschiede zwischen diagonalen und voller Quasiteilchenkorrektur gravierend, einzig das Spektrum für acht Bänder ist in beiden Näherungen identisch. Betrachten wir das Spektrum für acht Bänder so fällt die prinzipielle Ähnlichkeit mit dem reinen Quasiteilchenspektrum auf. Lediglich die Lage der Maxima ist durch die Exzitonenbindungsenergie von etwa 3.8eV rotverschoben. Wir finden zwei Absorptionsmaxima bei etwa 8.6 und 10.6eV die damit in guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. Untersuchen wir die Eigenwerte der Exzitonenmatrix, so finden wir recht genau bei 9.7eV einen Eigenwert, der mit dem entsprechenden experimentellen Wert identifiziert werden sollte. Der dazugehörige Eigenvektor steht aber nahezu senkrecht auf dem Vektor der Übergangsmatrixelemente, so daß die Oszillatorstärke vernachlässigbar ist. Gehen wir über diese acht Bänder hinaus, so erhalten wir deutlich verschiedene Spektren. Die Absorption beginnt nun einheitlich bei etwa 8.2eV . Weiterhin finden wir, abhängig von der Zahl der Bänder, Absorption um 9.7 und um 10.7eV . Wiederum andere Spektren erhalten wir, wenn die volle Quasiteilchenkorrektur verwendet wird. Zwar setzt die Absorption bei allen Spektren etwa bei 9.7eV ein, bei höheren Energien sind die Unterschiede aber teilweise erheblich. Wir finden wiederum Absorption um 9.7eV und um 10.7eV , diese ist aber starken Schwankungen unterworfen und sensitiv bezüglich der Zahl der Bänder, zumindest bei nicht zu großen Superzellen.

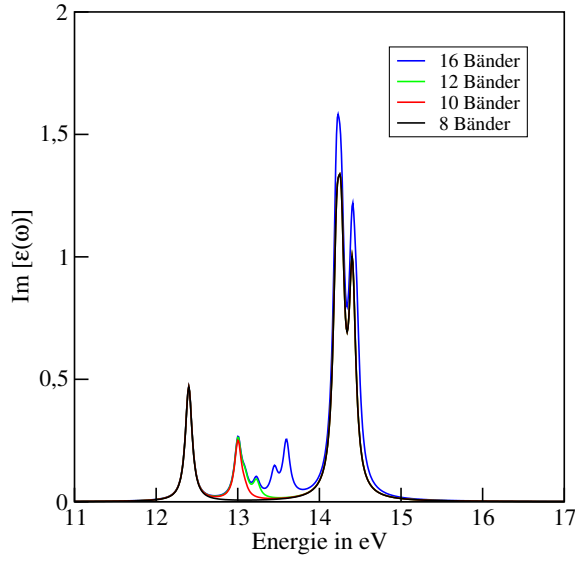


Abbildung VII.6: Spektren von Monosilan mit diagonalen Quasiteilchenkorrektur; 22.5 Bohr Zelle; Verbreiterung $\eta = 0.05\text{eV}$.

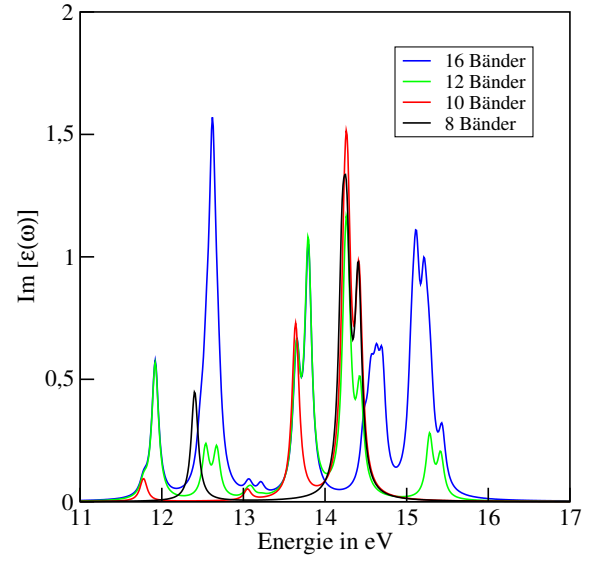


Abbildung VII.7: Spektren von Monosilan mit voller Quasiteilchenkorrektur; 22.5 Bohr Zelle; Verbreiterung $\eta = 0.05\text{eV}$.

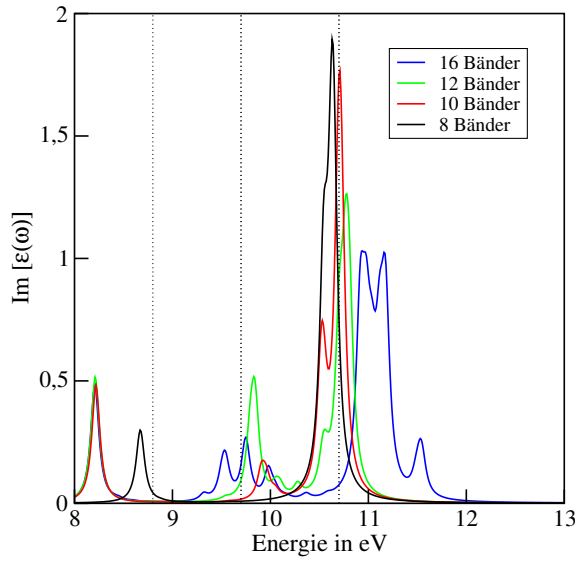


Abbildung VII.8: Spektren von Monosilan mit diagonalen Quasiteilchenkorrektur und exzitonischen Effekten; 22.5 Bohr Zelle; Verbreiterung $\eta = 0.05\text{eV}$; experimentelle Anregungen durch gepunktete Linien angedeutet.

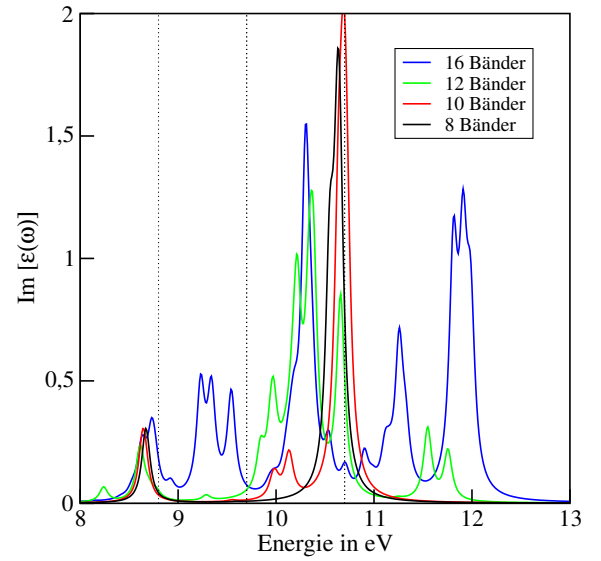


Abbildung VII.9: Spektren von Monosilan mit voller Quasiteilchenkorrektur und exzitonischen Effekten; 22.5 Bohr Zelle; Verbreiterung $\eta = 0.05\text{eV}$; experimentelle Anregungen durch gepunktete Linien angedeutet.

VII.2.1 Einfluß der Streuzustände

Diese Ergebnisse sind etwas unbefriedigend. Keines der Spektren, berechnet für diese Superzelle, ist in der Lage, die experimentellen Ergebnisse voll zu reproduzieren. Wir werden später zeigen, daß weder die Einbeziehung der Dynamik noch die Berücksichtigung der vollen Exzitonmatrix, also nicht nur die Verwendung des resonanten Anteils, diese Probleme beseitigen können. Es gibt daher nur drei mögliche Schlußfolgerungen. i) Die Berechnung von Anregungseigenschaften bei Molekülen ist aus prinzipiellen Gründen im verwendeten DFT- und Quasiteilchen-Formalismus nicht möglich. ii) Die Berechnung ist möglich, aber nur unter Verwendung von Zuständen des Moleküls, also unter Ausschluß von Streuzuständen in Quasiteilchen- und exzitonischen Rechnungen. iii) Die Berechnung sollte möglich sein gerade unter Einbeziehung von Streuzuständen. Die Zahl der Streuzustände muß nur hinreichend groß und nicht durch die Superzellengröße beeinflusst sein, um Konvergenz zu ermöglichen.

Der erste Einwand kann relativ schnell zurückgewiesen werden. Offensichtlich ist die Berechnung des Grundzustandes von Molekülen mittels Dichtefunktionaltheorie möglich. Dies wurde für zahlreiche Moleküle gezeigt, wobei die Genauigkeit nur wenig geringer ist, als bei quantenchemischen Rechnungen [2]. Auch die obige Untersuchung der Quasiteilchenkorrekturen zeigt ein in sich geschlossenes Bild. Insbesondere ist es möglich Quasiteilchengreensfunktionen aufzustellen womit die Berechnung von weiterführenden Größen, wie optische Zweiteilchenanregungen, möglich sein sollte. Ein anschauliches Indiz dafür liefert folgende Rechnung. Es ist möglich, den Grundzustand eines angeregten isolierten Systems zu berechnen, bei dem ein Elektron im Leitungsband fixiert wird. Solche Δ SCF-Rechnungen enthalten im Prinzip die Information über das (optisch niedrigst) angeregte System mit einem Elektron-Loch-Paar, die äquivalent zu Quasiteilchen-Exzitonrechnung sind [119]. Im Monosilan finden wir für solche Rechnung eine Energie von 8.5eV , also etwas unterhalb des experimentellen und des von uns berechneten exzitonischen Wertes. Interessant ist nicht nur der Vergleich der Anregungsenergien, sondern auch der der dazugehörigen Orbitale. In Bild VII.10 zeigen wir das vormalige LUMO einer Δ SCF-Rechnung, welches nun mit einem Elektron besetzt ist und die Exzitonwellenfunktion für den ersten optischen Übergang. Die Exzitonwellenfunktion hängt eigentlich von Elektron- und Lochkoordinate ab; hier haben wir die Lochkoordinate am Silizium fixiert, was natürlich zu einer gewissen Unsicherheit führt. Die Δ SCF-Wellenfunktion stammt hingegen von einer Grundzustandsrechnung mit völlig relaxierten Orbitalen und muß nicht wie die

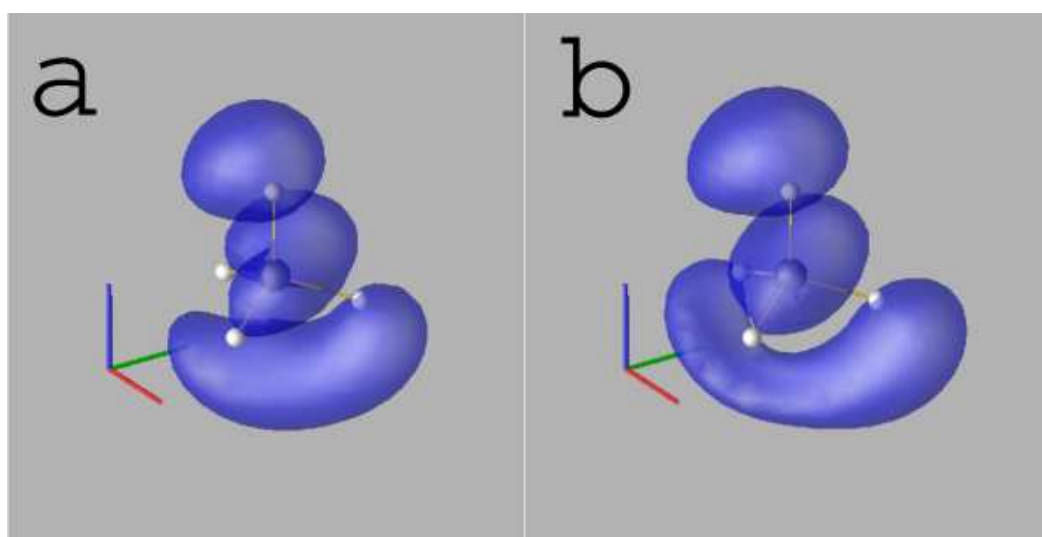


Abbildung VII.10: Δ SCF-Wellenfunktionen (a) und Exziton-Wellenfunktion (b) für Monosilan. Es gibt drei entartet HOMO-LUMO Übergänge. Wir zeigen hier nur die Wellenfunktion eines dieser Übergänge. Eine Δ SCF-Rechnung zeigt ebenfalls eine dreifache Entartung des nun einfach besetzten LUMOs [118].

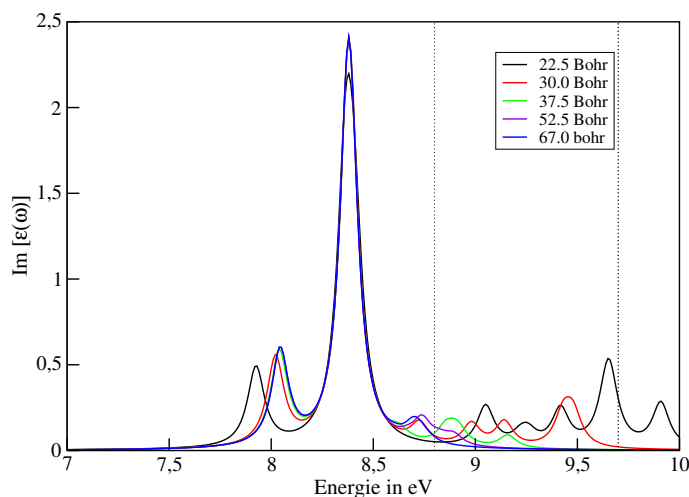


Abbildung VII.11: Einfluß der Größe der Superzelle auf das DFT-LDA-Spektrum von Monosilan.

Exzitonenwellenfunktion aus verschiedenen DFT-LDA-Orbitalen konstruiert werden. Die zwischen beiden vorhandenen geringen Abweichungen sind auf numerische Unterschiede und die schwache Coulomb-Koppelung² von Elektron-Loch-Paaren in verschiedenen Quasiteilchenzuständen zurückzuführen. Beide Orbitale zeigen nahezu dieselbe Struktur und weisen deutlich darauf hin, daß beide Formalismen in der Tat die selbe Anregung beschreiben, die Berechnung von exzitonischen Effekten bei Molekülen also prinzipiell möglich ist.

Besprechen wir nun die zweite mögliche Schlußfolgerung. Es gibt eine Reihe von Argumenten, die gegen die Verwendung der Streuzustände bei der Berechnung von optischen Spektren sprechen. Wir berechnen die Moleküle in Superzellen, die periodisch fortgesetzt werden. Dies bedeutet aber, daß die Streuzustände als quasi Ebene-Wellen nur Frequenzen entsprechend der Quantisierungsbedingung der Superzelle annehmen, also sehr sensitiv zu deren Größe sind. Daher wird auch die Wechselwirkung der Molekülzustände mit den Streuzuständen immer von der Größe der Superzelle abhängen. Ein anschauliches Beispiel für diese Tatsache, wenn auch nur auf DFT-LDA-Niveau, zeigt Bild VII.11. Zwei Trends sind feststellbar.

Es zeigt sich, daß die Übergänge in die Streuzustände bei Vergrößerung der Superzelle immer dichter an die Vakuumenergie bei 8.5 eV verschoben werden. Dies ist auch zu erwarten bei immer größer werdender Wellenlänge und damit geringerer Energie der Streuzustände. Weiterhin ist aber auch feststellbar, daß der Anteil des spektralen Gewichts der Streuzustände bei Vergrößerung der Superzelle deutlich abnimmt, was aufgrund der zunehmenden Delokalisierung dieser Zustände ebenfalls zu erwarten ist. Es liegt daher nahe, diesen Trend auch für Quasiteilchenkorrekturen und exzitonische Wechselwirkungen anzunehmen, also zu argumentieren, daß für hinreichend große Zellen jegliche solche Wechselwirkung der Molekülzustände mit den Streuzuständen klein wird.

Andererseits und damit kommen wir zur dritten Möglichkeit, bilden die DFT-LDA-Wellenfunktionen ein vollständiges System. Nur mit diesem vollständigen System von Wellenfunktionen lassen sich im Prinzip exakte exzitonische und Quasiteilchenwellenfunktionen konstruieren. Beschneiden wir die Zahl der Bänder von vornherein, so wären diese Wellenfunktionen auf Linearkombinationen von nur wenigen Basisfunktionen begrenzt. Bei den Quasiteilchenkorrekturen konnten wir feststellen, daß die Quasiteilchenenergien der unbesetzten Bänder alle oberhalb des Vakuumniveaus lagen. Es ist daher zu erwarten, daß solche Zustände durch die Quasiteilchenkorrektur delokalisiert werden, wie auch von Rohlfing *et al.* [16] gezeigt wurde. Dies kann aber nur durch die Konstruktion von Quasiteilchenwellenfunktionen aus dem vollständigen Satz der Kohn-Sham-Wellenfunktionen erreicht werden, mithin darf die Wechselwirkung mit den Streuzuständen nicht

²Eine Δ SCF-Rechnung mit Besetzungsconstraint enthält im Prinzip alle Wechselwirkungsbeiträge.

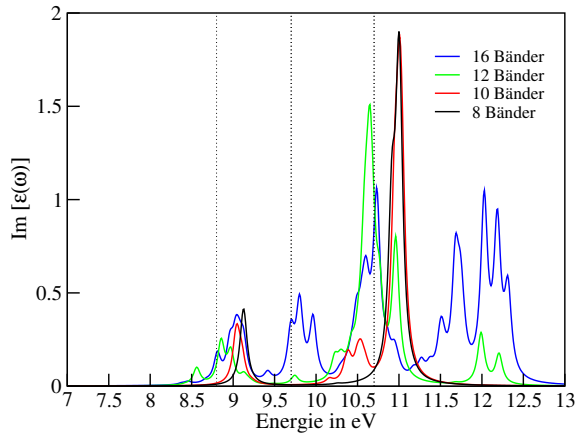


Abbildung VII.12: Spektren von Monosilan mit $\varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$; 22.5 Bohr Zelle; Verbreiterung $\eta = 0.05 \text{ eV}$.

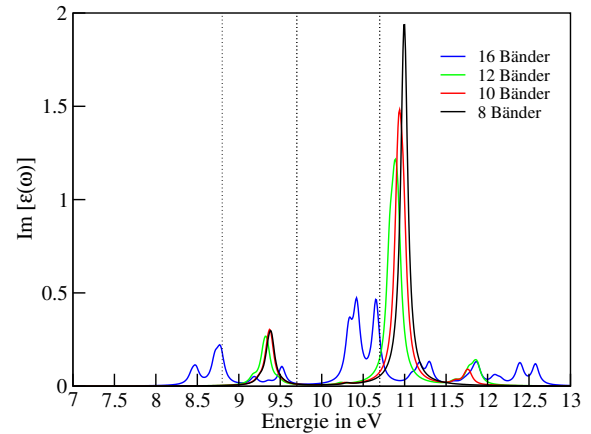


Abbildung VII.13: Spektren von Monosilan mit $\varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$; 75.0 Bohr Zelle; Verbreiterung $\eta = 0.05 \text{ eV}$.

vernachlässigt werden.

Wir haben, um diesen Sachverhalt weiter zu beleuchten, eine Rechnung für Monosilan in einer 75 Bohr-Zelle durchgeführt. Diese Superzelle ist bei weitem zu groß, um Quasiteilchenkorrekturen und exzitonische Effekte vollständig zu berücksichtigen. Es ist aber möglich mit der dielektrischen Funktion des Vakuums $\varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$ zu arbeiten, um beide Effekte zumindest qualitativ zu diskutieren. Für die Quasiteilchenkorrekturen bedeutet dies wiederum die Hartree-Fock-Approximation, die in erster Näherung, quasi als Startpunkt, durchaus geeignet ist um, Quasiteilchenkorrekturen zu beschreiben. Insbesondere sind die Nichtdiagonalelemente der Selbstenergiematrix hierbei schon enthalten, was uns die qualitative Untersuchung überhaupt ermöglicht. In Bild VII.12 und VII.13 zeigen wir die Spektren von Monosilan, berechnet mit der dielektrischen Funktion des Vakuums in schon verwendeter 22.5 Bohr-Zelle und in 75 Bohr-Zelle für verschiedene Anzahl von Bändern. Zunächst erkennt man qualitativ ein ähnliches Verhalten wie es schon bei den Spektren mit voller dielektrischer Funktion, Bild VII.9, zu beobachten war. In der 22.5 Bohr-Zelle sind mit acht Bändern zwei Maxima vorhanden, die mit steigender Zahl der Bänder zunehmend auf andere optische Übergänge aufgeteilt werden. Bei zehn und mehr Bändern treten zunehmend weitere Maxima zwischen den Hauptmaxima auf, mit sechzehn Bändern haben wir im Prinzip ein neues, dem Spektrum für acht Bändern unähnliches Ergebnis. In 75 Bohr-Zelle stellt sich die Situation ein wenig anders dar. Bei acht, zehn und zwölf Bändern finden wir im wesentlichen dasselbe Spektrum vor, da Nichtdiagonalelemente in der Selbstenergie zwischen Molekül- und Streuzuständen vernachlässigbar sind. Diese treten erst bei mehr als zwölf Bändern auf, was sich sofort im Spektrum durch zusätzliche Übergänge niederschlägt.

Mit diesen Betrachtungen können wir die oben gestellte Frage zwar nicht erschöpfend, doch aber schlüssig beantworten. Die Zellgröße hat einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Streuzustände. Deren Wechselwirkung mit den Molekülzuständen hängt damit mittelbar ebenfalls von der Zellgröße ab. Wir finden aber eindeutig den Trend, daß der Einfluß der *einzelnen* Streuzustände auf Quasiteilchenenergien und Spektren mit zunehmender Zellgröße geringer wird. Dennoch sollte erst die Gesamtheit aller Streuzustände und damit das vollständige Kohn-Sham-Funktionensystem die Konstruktion von „wahren“ Quasiteilchen- und exzitonischen Wellenfunktionen ermöglichen. Da wir die Streuzustände in handhabbaren Superzellen nicht richtig, bzw. nur unvollständig beschreiben können, ist die vermutlich beste Vorgehensweise, diese Zustände bei der Berechnung der Selbstenergiematrix und der optischen Spektren nicht mit zu berücksichtigen. Dies scheint auch aus folgendem Grund möglich. HOMO und LUMO einer DFT-Rechnung sind lokalisierte Molekülorbitale, Bild VII.14. Durch eine diagonale Quasiteilchenrechnung wird zwar die Orbitalenergie verändert und über das Vakuumniveau verschoben,

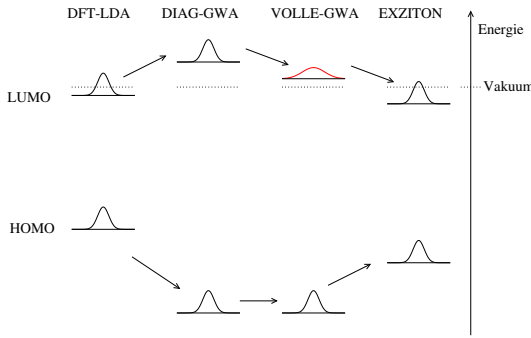


Abbildung VII.14: Schematische Darstellung des Einflusses der verschiedenen Näherungen auf die Energie und Lokalisation der Orbitale. Die Darstellung der Zweiteilchenanregung (EXZITON) im Einteilchenbild ist eigentlich nicht richtig, wird aber hier zur besseren Verdeutlichung dennoch verwendet.

nicht aber das Orbital selbst. Erst durch eine vollständige Quasiteilchenrechnung, die auch Streuzustände beinhaltet, wird die Quasiteilchenwellenfunktion delokalisiert. Die Berechnung der optischen Eigenschaften mit exzitonischen Effekten hingegen verkleinert die effektive Bandlücke. Das Elektron im Elektron-Loch-Paar ist wieder lokalisiert, Bild VII.14. Die resultierende lokalisierte Exzitonwellenfunktion sollte sich daher zum größten Teil aus den lokalisierten Molekülorbitalen konstruieren lassen, mit nur geringem Beitrag der Streuzustände.

Der Fehler, den wir bei solcher Vorgehensweise machen, ist nur schwer abzuschätzen. Klar ist, daß für einige Moleküle die optischen Übergänge bei zu hohen Energien liegen werden, dieser Fehler sollte aber generell für größere Systeme geringer werden.

Die Berücksichtigung der Streuzustände in *nicht konvergierter* Rechnung und insbesondere für zu kleine Superszellen hingegen ist in gewisser Weise willkürlich und daher zu vermeiden.

VII.3 Konvergenzaspekte

Die Beschränkung auf reine Molekülzustände für die Berechnung von optischen Spektren haben wir zuvor besprochen. Dies gilt aber so nicht mehr für die dielektrische Funktion und andere Größen bei denen die Vollständigkeit der Wellenfunktionen wichtig wird. Konvergenzprobleme solcherart werden wir im folgenden untersuchen. Nicht besprechen werden wir die Konvergenz bezüglich der Anzahl der \mathbf{G} -Vektoren. Dieses Problem ist in gewisser Weise trivial und kann bereits auf Hartree-Fock-Niveau untersucht werden. Wir erwähnen hier lediglich noch einmal, daß nichtdiagonale, invertierte dielektrischen Matrizen notwendig sind, um exakte Quasiteilchenkorrekturen und exzitonische Effekte berechnen zu können; die Beschränkung auf den diagonalen Anteil ist nicht ausreichend.

Das Funktionensystem der Kohn-Sham-Wellenfunktionen des Superszellenkristalls ist orthonormiert und vollständig

$$\int d^3\mathbf{x} \psi_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) \psi_{\mu\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) = \delta_{\nu\mu} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad \sum_{\nu\mathbf{k}} \psi_{\nu\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \psi_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (\text{VII-4})$$

Für die Blochintegrale (III-12) gilt daher

$$\sum_{\nu'\mathbf{k}'} B_{\nu\nu'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{G}) B_{\nu\nu'}^{*\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{G}') = B_{\nu\nu}^{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (\text{VII-5})$$

Letztere Relation läßt sich leicht auswerten um die Vollständigkeit der Wellenfunktionen zu überprüfen. In Bild VII.15 zeigen wir die damit berechneten Werte für Vollständigkeit des untersten Bandes für verschiedene Anzahl von Referenzbänder und \mathbf{G} -Vektoren. Ein Wert von 1 bedeutet das quasi Vollständigkeit erreicht wird. Wie man sieht, ist die Vollständigkeit der Wellenfunktionen stark abhängig von der Größe der betrachteten \mathbf{G} -Vektoren.

Für große \mathbf{G} -Vektoren, also die Auflösung von kleinen Strukturen im Ortsraum, wird eine hohe Zahl von Wellenfunktionen benötigt. Die in unseren Rechnungen verwendeten \mathbf{G} -Vektoren liegen in einer Kugelschale mit Radius $8.3 * 2\pi/a_x$. Für \mathbf{G} -Vektoren dieser Größe kann selbst mit 1024 Referenzbändern Vollständigkeit nicht annähernd gewährleistet werden. Eine Abschätzung zeigt, daß über 5000 Bänder notwendig sind um für diese \mathbf{G} -Vektoren Vollständigkeit zu erreichen. Dies entspricht etwa der zweifachen Anzahl der verwendeten \mathbf{G} -Vektoren und ist ein für Kristalle wohl bekanntes Resultat [120]. Betrachten wir die übrigen Molekülzustände, Bild VII.16, so finden wir, daß auch diese

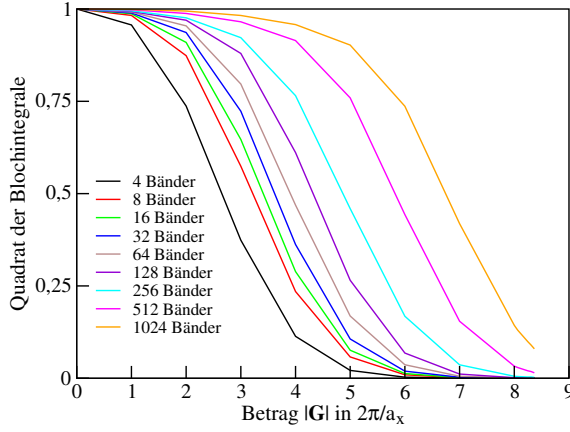


Abbildung VII.15: Test der Vollständigkeit des ersten Bandes für verschiedene Anzahl von Referenzbändern. 22.5 Bohr-Zelle, $\mathbf{G}' = 0$, \mathbf{G} in \mathbf{x} -Richtung.

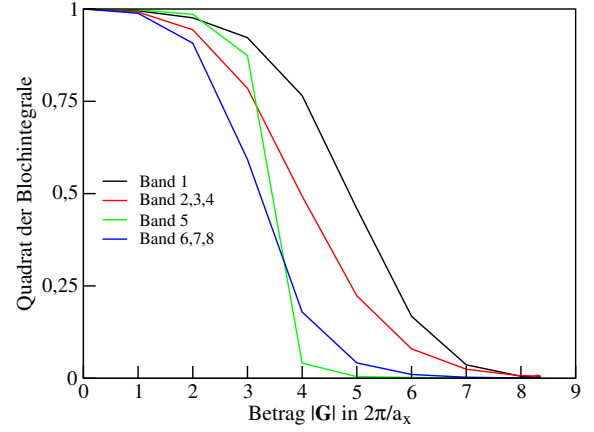


Abbildung VII.16: Test der Vollständigkeit der Molekülzustände für 1024 Referenzbänder. 22.5 Bohr-Zelle, $\mathbf{G}' = 0$, \mathbf{G} in \mathbf{x} -Richtung.

Zustände die Vollständigkeit nicht erfüllen, naturgemäß sogar schlechter als das erste Band. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit die mangelnde Vollständigkeit unsere oben aufgeführten Ergebnisse für Quasiteilchen und optische Spektren beeinflussen.

VII.3.1 Konvergenz der Quasiteilchenkorrekturen

Die Auswirkungen der Vollständigkeit auf die Quasiteilchenkorrekturen lassen sich relativ leicht abschätzen. Der COH-Anteil der statischen Selbstenergie, Gleichung (III–100) kann unter Ausnutzung der Vollständigkeit (VII–5) umgeschrieben werden zu

$$\Sigma_{\nu\mu}^{COH}(z) = \frac{4\pi e^2}{2\Omega} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{|\mathbf{G}||\mathbf{G}'|} \left\{ \varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; 0) - \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right\}. \quad (\text{VII-6})$$

Auch der Korrelationsanteil der Selbstenergie in dynamischer Näherung (III–89) kann unter Ausnutzung der Vollständigkeit umgeschrieben werden. Wir spalten diesen Anteil in einen relativ kleinen dynamischen Teil und einen den größten Anteil der Selbstenergie tragenden statischen Teil auf

$$\begin{aligned} \Sigma_{\nu\mu}^C(z) = & \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\nu'} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}(\mathbf{G})B_{\mu\nu'}^*(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}||\mathbf{G}'|} \times \\ & \hbar \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \left\{ \left[\frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega)}{(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \hbar z + \hbar\omega \cdot \text{sign}(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \mu))} - \frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega)}{\hbar\omega \cdot \text{sign}(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \mu)} \right] + \frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega)}{\hbar\omega \cdot \text{sign}(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \mu)} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{VII-7})$$

den wir weiterhin mittels Spektraldarstellung der dielektrischen Funktion (III–82) und unter Benutzung der Vollständigkeit umschreiben können

$$\begin{aligned} \Sigma_{\nu\mu}^C(z) = & \Sigma_{\nu\mu}^{\text{C-Dyn}}(z) + \Sigma_{\nu\mu}^{\text{C-Stat}} \\ & - \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\nu'} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}(\mathbf{G})B_{\mu\nu'}^*(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}||\mathbf{G}'|} \hbar \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\varepsilon^{-1''}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega)(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \hbar z)}{(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \hbar z + \hbar\omega \cdot \text{sign}(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \mu)) \cdot \text{sign}(\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \mu)} \\ & + \frac{4\pi e^2}{2\Omega} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \frac{\varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega = 0) - \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}}{|\mathbf{G}||\mathbf{G}'|} \left\{ B_{\nu\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') - 2 \sum_{\nu'}^{\text{occ}} B_{\nu\nu'}(\mathbf{G})B_{\mu\nu'}^*(\mathbf{G}') \right\}. \end{aligned} \quad (\text{VII-8})$$

Band	LDA	Stat	Stat-Voll	Dyn	Dyn-Voll	PP	PP-Voll	Stat-Dyn	HF	Exp.
1	-13.45	-18.52	-19.14	-16.82	-17.43	-17.67	-18.21	-18.39	-19.69	
2,3,4	-8.42	-12.37	-13.31	-11.69	-12.56	-11.86	-12.78	-12.67	-12.77	-12.6
5	-0.50	0.65	0.45	0.71	0.50	0.65	0.47	0.45	1.13	>0
6,7,8	-0.05	2.64	1.93	2.60	1.92	2.53	1.85	1.93	3.46	
1	-13.52	-18.65	-19.13	-16.93	-17.40	-17.49	-18.28	-18.39	-19.83	
2,3,4	-8.50	-12.49	-13.32	-11.80	-12.51	-11.92	-13.11	-12.69	-12.91	-12.6
5	-0.48	0.88	0.65	0.91	0.75	0.86	0.64	0.65	1.35	>0
6,7,8	-0.12	2.62	1.93	2.54	2.07	2.43	1.76	1.93	3.34	

Tabelle VII.5: Diagonale Selbstenergie mit und ohne Ausnutzung der Vollständigkeit in statischer (Stat), dynamischer (Dyn) und Plasmon-Pol-Approximation (PP) sowie in der von uns vorgeschlagenen Näherung (Stat-Dyn).

Oben: 22.5 Bohr-Zelle mit 256 Leitungsbändern in dielektrischer Funktion.

Unten: 30.0 Bohr-Zelle mit 512 Leitungsbändern in dielektrischer Funktion.

Diese Darstellung der Selbstenergie ist äquivalent zur statischen, die Vollständigkeit ausnutzenden COHSEX-Approximation (VII–6) und (III–99), plus einem dynamischen Anteil der die Energieabhängigkeit der Selbstenergie enthält. Auch für die Plasmon-Pol-Approximation (III–98) läßt sich die Vollständigkeit ausnutzen. Der COH-Anteil in dieser Näherung lautet damit wie folgt

$$\begin{aligned}
\Sigma_{\nu\mu}^{\text{COH}}(z) = & \frac{4\pi e^2}{2\Omega} \sum_{\nu'} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\nu'}(\mathbf{G})B_{\mu\nu'}^*(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}||\mathbf{G}'|} \frac{\varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \hbar z}{[\hbar z - \varepsilon_{\nu'}^{\text{QP}} - \tilde{\omega}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')] } \left\{ \varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega = 0) - \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right\} \\
& + \frac{4\pi e^2}{2\Omega} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \frac{B_{\nu\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{|\mathbf{G}||\mathbf{G}'|} \left\{ \varepsilon^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; \omega = 0) - \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right\}. \quad (\text{VII-9})
\end{aligned}$$

Vergleicht man die Selbstenergie mit und ohne Ausnutzung der Vollständigkeit, so stellt man recht erhebliche Unterschiede fest, Tabelle VII.5. In 22.5 Bohr-Zelle werden alle Zustände durch die Ausnutzung der Vollständigkeit zu tieferen Energien verschoben. Das HOMO erfährt die größte Verschiebung von fast 1eV, während das LUMO nur um 0.2eV und die Zustände LUMO+1+2+3 um 0.7eV verschoben werden. Dies betrifft statische, dynamische und Plasmon-Pol-Approximation gleichermaßen. Interessant ist ebenfalls, daß das HOMO in vollständiger statischer und Plasmon-Pol-Approximation unterhalb des Hartree-Fock-Wertes liegt. Dies liegt an einem nicht unerheblichen Coulomb-Hole-Anteil, Σ^{COH} , der sämtliche Bänder zu tieferen Energien verschiebt und erst bei Berücksichtigung der Dynamik korrekt bestimmt wird. Vergleicht man die Werte der Selbstenergie in 22.5 Bohr und 30.0 Bohr-Zelle, so stellt man, insbesondere bei den besetzten Zuständen, nur geringe Veränderungen in statischer und dynamischer Näherung fest. Diese lassen sich im wesentlichen auf die leicht veränderten DFT-LDA und Hartree-Fock-Energie zurückführen, die in 22.5 Bohr-Zelle noch nicht völlig konvergiert waren. Ebenfalls in 22.5 Bohr-Zelle noch nicht konvergiert ist das LUMO, welches dort eine nichtverschwindende Wechselwirkung mit den Nachbarzellen aufweist. In 30.0 Bohr-Zelle hingegen ist die Wechselwirkung vernachlässigbar und das LUMO nahezu konvergiert. Ein deutlicher Unterschied zwischen 22.5 Bohr und 30.0 Bohr-Zelle findet sich hingegen bei der Plasmon-Pol-Approximation. Während in 22.5 Bohr-Zelle die vollständige dynamische Rechnung gut durch das einfache Plasmon-Pol-Modell genähert werden konnte, gelingt dies in 30.0 Bohr-Zelle nicht mehr. Das Plasmon-Pol-Modell in dieser Superzelle entspricht quasi einer statischen Rechnung. Zwar sorgt der dynamische Anteil der Plasmon-Pol-Approximation für ein Anheben des HOMOs um 0.2eV, dies ist aber deutlich kleiner als die „wahre“ Verschiebung von 0.8eV.

Dieses Ergebnis stellt in der Tat die allgemeine Anwendbarkeit der hier beschriebenen Plasmon-Pol-Approximation für Moleküle in Frage. Da die Quasiteilchenkorrekturen in diesem Modell in unsystematischer und nicht vorhersagbarer Weise von der Zellgröße abhängen, sind sie nur bedingt, wenn überhaupt, verwendbar. Es müssen daher bessere Plasmon-Pol-Approximationen für Moleküle

gefunden werden, siehe auch Abschnitt VII.1, was aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein soll³.

Identifiziert man die Quasiteilchenenergie des HOMO mit der negative Ionisierungsenergie [14], -12.6eV bei Monosilan, so stellt man eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment fest, Tabelle VII.5. Gleiches gilt für die negative Elektronenaffinität, die mit der Energie des Quasiteilchen-LUMO zusammenfallen sollte. Da Monosilan eine negative Elektronenaffinität besitzt, SiH_4^- Molekülonen wurde unseres Wissens nie beobachtet, finden wir auch hier Übereinstimmung mit dem Experiment. Unsere Ergebnisse sind weiterhin konsistent mit einer ΔSCF -Rechnung, die eine HOMO-Energie (Ionisierungsenergie) von -12.5eV und eine LUMO-Energie (Elektronenaffinität) von 0.3eV fand [118]. Da der dynamische Anteil der Selbstenergie klein gegenüber dem statischen, vollständigen Anteil ist, können wir davon ausgehen, daß die Selbstenergie in dynamisch-vollständiger Näherung nahezu exakt ist. Eine Abschätzung zeigt, daß der Fehler für das HOMO etwa $0.1\ldots 0.2\text{eV}$ betragen dürfte, was, verglichen mit der absoluten Energie, in der Tat gering ist.

Die Auswirkungen der Vollständigkeit der Wellenfunktionen auf die Selbstenergie sind nicht zu vernachlässigen und unbedingt zu berücksichtigen. Da die Berechnung der Selbstenergie in dynamischer Näherung schon für eine relativ geringe Anzahl von Bändern und für kleine Superzellengröße numerisch sehr aufwendig ist, ist sie für größere Systeme praktisch nicht sinnvoll durchzuführen, insbesondere wenn annähernde Vollständigkeit auch für den dynamischen Anteil gewährleistet sein soll. Daher gibt es praktisch nur zwei Alternativen für die Berechnung der Selbstenergie unter Berücksichtigung der Vollständigkeit. Zum einen wäre dies die Berechnung mittels Plasmon-Pol-Approximation. Wir fanden aber, daß die hier verwendete Plasmon-Pol-Approximation nicht konsistent und nicht in der Lage ist, Quasiteilchenkorrekturen ausreichend gut zu beschreiben und daher andere Plasmon-Pol-Approximationen zu verwenden sind. Eine zweite approximative Möglichkeit bietet die im folgenden vorgestellte Vorgehensweise. In Bild VII.17 ist der energieabhängige dynamische Anteil der Selbstenergie, $\Sigma^{\text{C-Dyn}}(z)$ in Gleichung (VII-8), für HOMO und LUMO gezeigt. Da der Anstieg der Selbstenergie quasi konstant in einem weitem Bereich um die LDA-Energie ist, ist es möglich die diagonale Selbstenergie um diesen Punkt zu entwickeln

$$\varepsilon_v^{\text{QP}} = \varepsilon_v + \frac{1}{\beta} \left\{ \langle v | \Sigma^{\text{vollständig}} - V^{\text{XC}} | v \rangle + \langle v | \Sigma^{\text{Dyn}}(\varepsilon_v) | v \rangle \right\} \quad (\text{VII-10})$$

$$\text{mit } \beta_v = 1 - \left. \frac{\partial \langle v | \Sigma^{\text{Dyn}}(E) | v \rangle}{\partial E} \right|_{E=\varepsilon_v}. \quad (\text{VII-11})$$

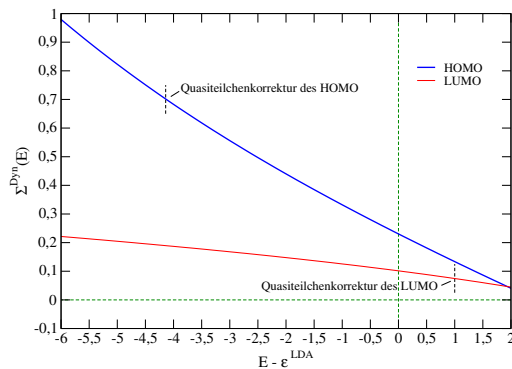


Abbildung VII.17: Dynamischer Anteil der Selbstenergie für Monosilan, 22.5 Bohr-Zelle.

Unsere obigen Untersuchungen haben gezeigt, daß der Anstieg des Realteils der Selbstenergie für die besetzten Bänder nahezu einheitlich bei -0.14eV/eV liegt, während die unbesetzten Bänder nur einen sehr geringen Anstieg aufweisen. Weiterhin können wir feststellen, daß der dynamische Anteil der Selbstenergie an der Stelle der LDA-Energie klein ist, 0.22eV für das HOMO und 0.07eV für das LUMO, Bild VII.17. Dies gilt umsomehr für die Energiedifferenz zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, die wir für die Berechnung von optischen Spektren brauchen. Vernachlässigen wir daher den dynamischen Anteil der Selbstenergie an der Stelle der LDA-Energie, so können wir einen zustandsabhängigen, den ganzen dynamischen Effekt auf die Selbstenergie enthaltenden Quasiteilchen-

³Eine ausgezeichnete multi-Plasmon-Pol-Approximation ist von Engel und Farid vorgestellt wurden [121], die wir aber aufgrund der schlechten Konditionierung der einfließenden Matrizen bei Molekülen nicht anwenden konnten. Ein für Moleküle erfolgreiche Plasmon-Pol-Approximation, zumindest für lokalisierte Gauß-Orbitale, stellt das Plasmon-Pol-Modell von Pollmann und Rohlfing dar [122, 16].

Renormalisierungsfaktor β_ν einführen, der die Berechnung der Selbstenergie in vollständiger statischer Näherung ermöglicht und dennoch den Einfluß der Dynamik näherungsweise berücksichtigt

$$\varepsilon_\nu^{\text{QP}} = \varepsilon_\nu + \beta_\nu \langle \nu | \Sigma^{\text{COH}} + \Sigma^{\text{SEX}} - V^{\text{XC}} | \nu \rangle_{\text{vollständig}}, \quad (\text{VII-12})$$

$$\beta_\nu = \begin{cases} 0.85 & \text{für besetzte} \\ 1.0 & \text{für unbesetzte} \end{cases} \text{ Zustände.}$$

Zweifellos ist diese Vorgehensweise nicht exakt, bietet sich aber aus zwei Gründen an. Der Anstieg der Selbstenergie schwankt für viele Materialien um einen Wert von -0.2eV/eV [6], ebenso wie wir es im Molekül für die besetzten Zustände vorfinden. Es scheint also durchaus fundamentale Gründe für den Anstieg der Selbstenergie in dieser Größe zu geben. Daher ist auch die Festlegung auf diesen Wert für Moleküle durchaus plausibel⁴. Der zweite, schwerer wiegende Grund betrifft den numerischen Aufwand für die Berechnung der Selbstenergie. Es ist praktisch unmöglich, auch in absehbarer Zeit, die Selbstenergie vollständig und in dynamischer Näherung für größere Moleküle zu berechnen. Daher müssen Approximationen gefunden werden, die beides leisten können. Da außer für die statische Näherung und begrenzt auch für die Plasmon-Pol-Approximation die Vollständigkeit in jeglicher anderer Näherung der Selbstenergie nur mit vielen tausend Zuständen gewährleistet werden kann, ist der numerische Aufwand in solchen Näherungen immer beträchtlich. Die Berechnung des Anstiegs der Selbstenergie mit einer geringen Anzahl von \mathbf{G} -Vektoren oder Bändern ist ebenfalls nicht möglich - der dynamische Anteil und dessen Anstieg verschwinden praktisch in solchem Falle. Daher bleibt die von uns vorgeschlagene Vorgehensweise momentan eine der wenigen vernünftigen Möglichkeiten. Darüberhinaus ist sie, was ebenso wichtig ist, numerisch die effizienteste Methode. Ein Vergleich mit der Quasiteilchenkorrektur der dynamische Näherung und dem Experiment, Stat-Dyn in Tabelle VII.5, zeigt in der Tat eine gute Übereinstimmung.

VII.3.2 Konvergenz der optischen Spektren

Die Vollständigkeit der Wellenfunktionen ist nicht nur unmittelbar in der Selbstenergie von Bedeutung, sondern auch mittelbar über die dielektrische Funktion in Quasiteilchen- und exzitonischen Effekten. Für die Quasiteilchenkorrekturen finden wir, daß das HOMO-LUMO-Gap bei Verwendung von 200 Bändern oder mehr in der dielektrischen Funktion praktisch konvergiert ist.

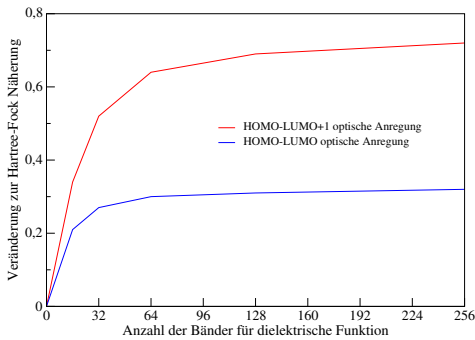


Abbildung VII.18: Einfluß der Anzahl der Bänder in der dielektrischen Funktion auf die optischen Anregungsenergien.

Der Einfluß auf die optischen Spektren ist etwas größer, so daß Konvergenz erst für 260 Bänder oder mehr gewährleistet ist, wie in Bild VII.18 für die niedrigsten Anregungsenergien dargestellt. Zuhilfe kommt uns dabei der Umstand, daß Quasiteilchenkorrekturen und exzitonische Effekte gegensätzliche Vorzeichen haben, sich die Fehler also partiell aufheben. Es ist daher möglich, konvergierte Spektren schon mit einer relativ geringen Zahl von Bändern, für die die Vollständigkeit eigentlich noch nicht erfüllt ist, zu berechnen.

auch die Dynamik beinhaltet, kann nur im Rahmen der Shindo-Approximation abgeleitet werden [38, 39]. Es zeigt sich aber für Kristalle und Oberflächen, daß der Einfluß der Dynamik gering ist und daher vernachlässigt werden kann. Ebenfalls explizit vernachlässigt werden auch die nichtresonanten Beiträge des Exzitonenhiltonians, Gleichung (III-36), die nach Albrecht *et al.* für Kristalle

Einen letzten Punkt der Konvergenz betrifft die Exzitonmatrix selbst. Wir haben die Exzitonmatrix in allen bisherigen Betrachtungen in statischer Näherung verwendet. Eine geschlossene Gleichung für die Polarisationsfunktion und damit für den Exzitonenhiltonian, die

⁴Wir finden auch für Disilan und Wassermolekül einen vergleichbaren Anstieg der Selbstenergie

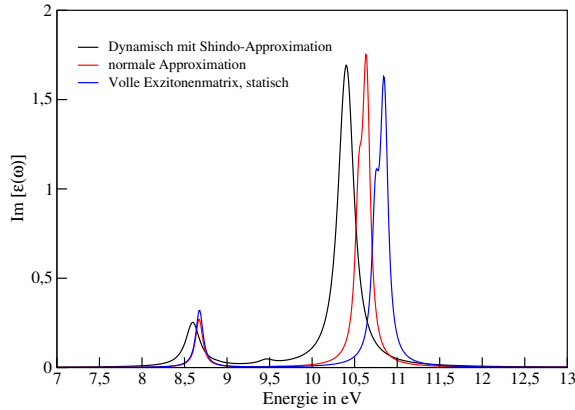


Abbildung VII.19: Vergleich zwischen Spektren in Shindo-Approximation und mit vollem Exzitonenhamiltonian mit der üblicherweise verwendeten Approximation.

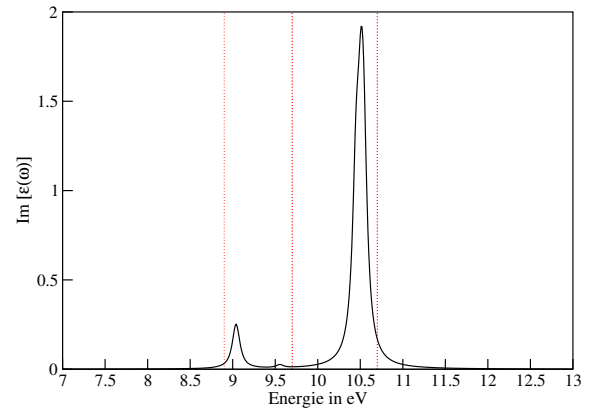


Abbildung VII.20: Spektrum von Monosilan für acht Bänder; Quasiteilchenkorrekturen nach Gleichung (VII-12); senkrechte Linien geben die im Experiment gefundenen Energien an.

klein sind [9, 10]. In Bild VII.19 vergleichen wir das Spektrum von Monosilan für acht Zustände in der bisher verwendeten Näherung mit einem Spektrum, welches die dynamischen Beiträge des resonanten Exzitonenhamiltonians in Shindo-Approximation enthält (III-28), sowie mit einem Spektrum, welches mit vollem Exzitonenhamiltonian einschließlich der nichtresonanten und nichtteilchenzahlerhaltenden Beiträge in statischer Näherung berechnet wurde. Das Spektrum, berechnet in Shindo-Approximation, ist gegenüber dem „normalen“ Spektrum um etwa 0.25eV rotverschoben, bleibt aber, davon abgesehen, nahezu unverändert. Bemerkenswert ist weiterhin, daß die sonst unterdrückte optische Absorption bei 9.5eV etwas verstärkt wird. Insgesamt führt die Berücksichtigung der Dynamik zu einer effektiven Verringerung der Abschirmung. Das Spektrum, welches mit voller Exzitonematrix berechnet wurde, zeigt hingegen eine Blauverschiebung des zweiten Maximums um etwa 0.22eV . Wir finden also auch bei Molekülen nur geringe Beiträge dieser beiden, sonst vernachlässigten Anteile. In der Tat heben beide Näherungen sich in ihrer Wirkung nahezu auf, so daß deren simultane Vernachlässigung auch bei Molekülen gerechtfertigt ist.

In Bild (VII.20) zeigen wir das Spektrum von Monosilan unter Beachtung der hier besprochenen Konvergenzprobleme. Die Quasiteilchenkorrekturen sind nach unserem Modell, Gleichung (VII-12), unter Ausnutzung der Vollständigkeit der Wellenfunktionen bestimmt wurden. Die Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen sind mit 0.15eV für das erste und 0.2eV für das zweite Maximum relativ gering. Bereits bei Kristallen sind für Quasiteilchenkorrekturen und für exzitonische Effekte Fehler von 0.1eV kaum zu unterschreiten. Bedenkt man, daß bei Molekülen die Bandlücke eine Größenordnung über vergleichbaren Werten von Kristallen liegt, so ist das Ergebnis durchaus zufriedenstellend. Einzig die Absorption bei 9.7eV kann nicht richtig beschrieben werden, der Grund hierfür ist noch unklar.

VII.3.3 Vergleich der Ergebnisse mit Literatur und Experiment

Einen Vergleich mit veröffentlichten Ergebnissen zu führen ist schwierig, da nur wenige Daten vorhanden sind. Am besten gelingt dies für Quasiteilchenkorrekturen noch mit Arbeiten von Rohlfling und Louie [14, 16] sowie Grossman und Rohlfling [123]. In Tabelle VII.6 sind die entsprechenden Werte unserer Arbeit und von Rohlfling *et al.* aufgeführt. Die auftretenden Unterschiede sind, zumindest für das HOMO gering, und durchaus zu erwarten bei der Verwendung von unterschiedlichen Methoden in DFT und Quasiteilchenrechnung. Die deutlicheren Unterschiede bei den Energien des LUMO mögen ebenfalls mit den unterschiedlichen Methoden zusammenhängen, insbesondere da Rohlfling *et al.* Gauß-Orbitale zur Darstellung der Zustände und eine Plasmon-Pol-Approximation zur

	LDA	HF	GWA	Exp
HOMO	-8.42	-12.98	-12.69	-12.6
LUMO	-0.57	1.49	1.1	
HOMO	-8.50	-12.91	-12.51	-12.6
LUMO	-0.48	1.35	0.75	

Tabelle VII.6: Vergleich der Quasiteilchenkorrekturen zwischen veröffentlichten Daten (oben), Rohlfing *et al.* [16] und unseren Ergebnissen (unten).

optische Anregung	erste	zweite	dritte
Chelikowsky	8.2	9.2	9.7
Benedict, TDLDA	8.2		
DQMC	9.2		
Rohlfing	9.0/9.16	10.2	11.2
diese Arbeit, 22.5 b.	9.05	9.6	10.5
diese Arbeit, 30.0 b.	9.3	9.75	10.7
Experiment	8.8/8.9	9.7	10.7/10.8

Tabelle VII.7: Vergleich der optischen Anregungen von veröffentlichten und unseren Daten sowie mit dem Experiment.

Berechnung der Quasiteilchenkorrekturen verwendet⁵. Berücksichtigt man die bereits in LDA- und Hartree-Fock-Näherung auftretenden Abweichungen, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Quasiteilchenkorrekturen.

Ein weiterer Vergleich kann mit den optischen Anregungen vorgenommen werden. Hier ist neben der Arbeit von Rohlfing *et al.* [16] auch die Arbeit von Chelikowsky und Vasiliev [15] zu nennen, die auf *zeitabhängiger* DFT-LDA (TDLDA) beruht. Gleichfalls auf TDLDA beruhen die Arbeit von Benedict *et al.* [3], die darüberhinaus auch Resultate basierend auf Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Methoden (DQMC) enthält. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind mit dem Experiment und unseren Resultaten in Tabelle VII.7 aufgeführt. Ohne auf die verwendeten Methoden im Detail einzugehen, ist doch auffallend, daß die veröffentlichten Ergebnisse eine recht große Spannbreite zeigen. Generell ist festzustellen, daß die TDLDA die optischen Energien und den energetischen Abstand zwischen zweiter und dritter Anregung unterschätzt, während die Resultate basierend auf dem Formalismus der Greensfunktion die optischen Energien überschätzen, aber den energetischen Abstand zwischen den einzelnen Anregungen gut beschreiben kann. Die von uns berechneten optischen Spektren überschätzen die energetische Lage des ersten optischen Absorptionspeaks. Dies ist auf die nicht berücksichtigten Streuzustände zurückzuführen. Auch die zweite Absorption bei 9.7 eV können wir aufgrund der fehlenden Streuzustände nur ungenau beschreiben. Zwar wird hier die Lage des Peaks richtig bestimmt, das spektrale Gewicht ist aber zu gering. Die Übereinstimmung zwischen der dritten optischen Absorption ist allerdings hervorragend, sowohl in 22.5 als auch in 30.0 Bohr-Zelle. Nicht nur die energetische Lage stimmt hervorragend überein, auch ist dieser Peak der dominante im Extinktionsspektrum von Monosilan [115].

VII.4 Optisches Spektrum von Disilan Si₂H₆

Disilan ist ein Molekül, welches in der Struktur praktisch identisch zum Ethan-Molekül ist, lediglich Kohlenstoff ist durch Silizium ersetzt. Die numerischen Randbedingungen sind ähnlich zur Rechnung mit Monosilan. Wir verwenden dieselbe Gitterdiskretisierung, benutzen aber eine etwas größere Supercelle von 13.8 Å. Damit verbunden ist mit über 4000 ebenfalls eine größere Anzahl von **G**-Vektoren. Sieben besetzte Molekülorbitale werden im Disilan gebildet, von denen die Zustände III und IV sowie V und VI in Bild VII.21 aufgrund der Symmetrie zweifach entartet sind. Neben den sieben besetzten sollten auch sieben unbesetzte, antibindende Zustände vorkommen. Es scheint aber so zu sein, daß es mit unserer Supercellenapproximation nicht möglich ist, diese Orbitale komplett und vollständig zu beschreiben. In Bild VII.21 sind die Molekülorbitale von Disilan dargestellt. Die unbesetzten Orbitale VIII bis XI liegen in DFT-LDA-Rechnung unterhalb des Vakuum-Niveaus und sind auch am Molekül lokalisiert. Insbesondere zeigt das Orbital XI den typischen Charakter einer antibindenden Linearkombination von σ -Orbitalen. Die Molekülorbitale XII und XIII liegen bereits

⁵Dies soll keinesfalls implizieren, daß unsere Methode genauer ist! Numerische Abweichungen sind aber zu erwarten.

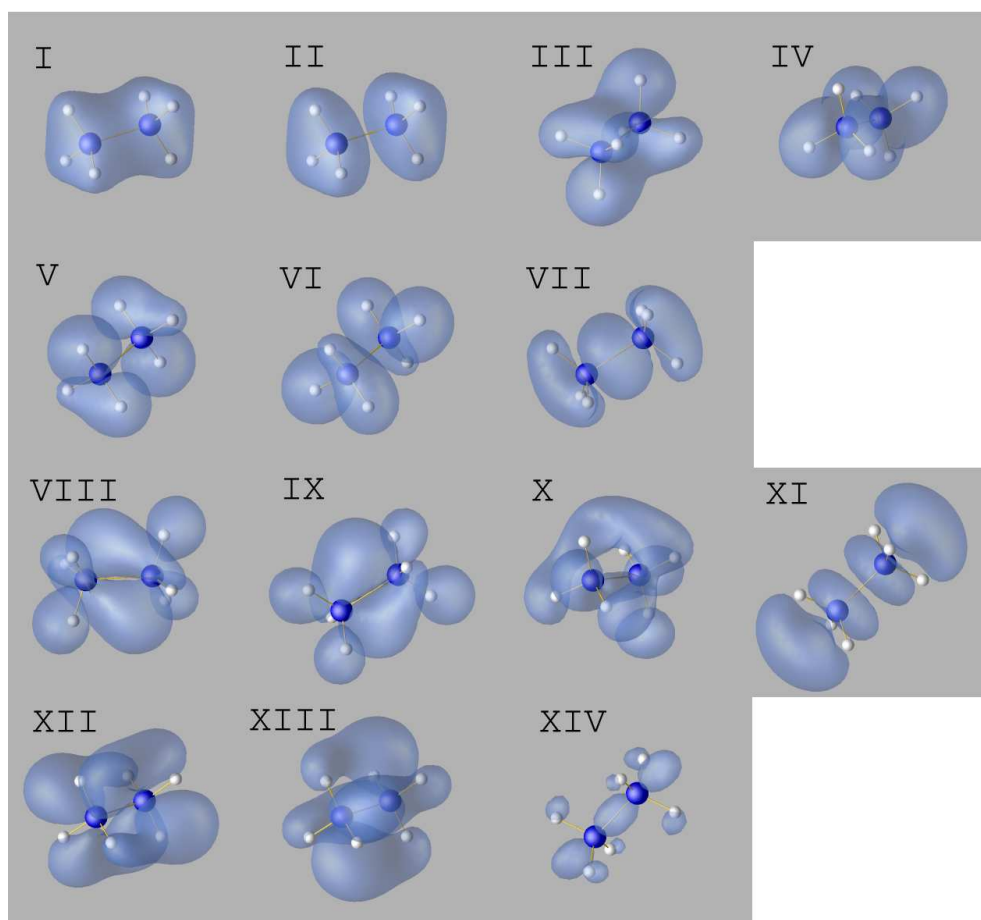


Abbildung VII.21: DFT-LDA-Molekülorbitale von Disilan. Die Orbitale I bis VII sind besetzt, VIII bis XIV unbesetzt. Das Orbital XIV ist kein echtes Molekülorbital mehr, sondern eher ein vom Molekül gestörter Streuzustand.

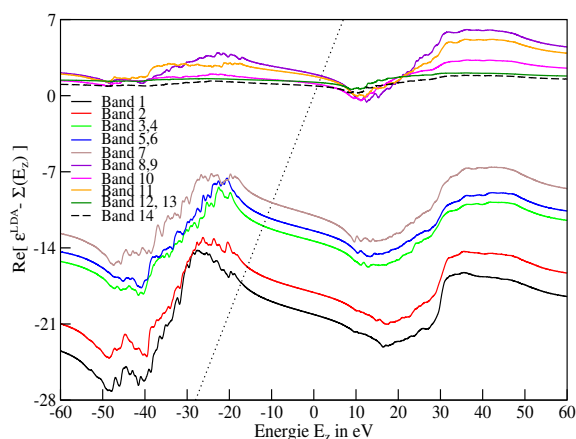


Abbildung VII.22: Energieabhängige Quasiteilchenkorrektur $\epsilon_v^{QP} = \epsilon_v^{LDA} + \Sigma_{vv}(E_z)$ für die diagonalen Anteile der Selbstenergiematrix; Schnittpunkte der Diagonale, gestrichelte Linie, mit der Selbstenergie markiert die Quasiteilchenenergien. 512 Bänder in dielektrischer Funktion.

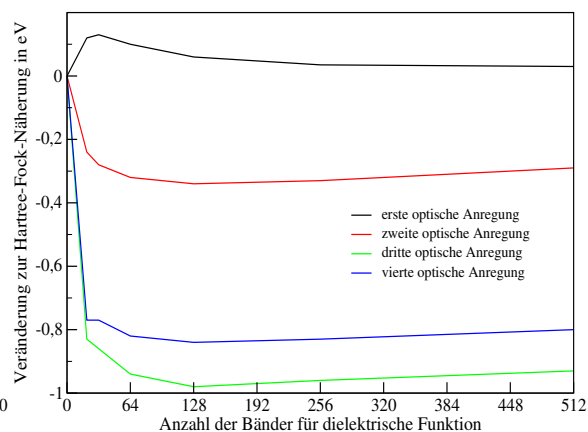


Abbildung VII.23: Einfluß der Anzahl der Bänder in dielektrischer Funktion auf die optischen Anregungsenergien.

Band	DFT-LDA	GWA	HF	Exp	Band	DFT-LDA	GWA	HF
1	-14.06	-18.75	-20.45		8	-0.65	1.26	3.62
2	-12.39	-16.95	-18.23		9	-0.64	1.26	3.63
3	-8.80	-12.86	-13.18		10	-0.63	0.62	1.96
4	-8.80	-12.86	-13.18		11	-0.51	0.94	2.79
5	-8.11	-12.10	-12.37		12	0.11	1.62	3.29
6	-8.11	-12.10	-12.37		13	0.13	1.70	3.44
7	-7.23	-11.03	-10.49	-10.66	14	0.21	0.65	1.25

Tabelle VII.8: DFT-LDA, Quasiteilchen- und Hartree-Fock-Energien für Disilan. Die Quasiteilchenkorrekturen beziehen sich auf die Diagonalelemente der Selbstenergie; eine Diagonalisierung würde für 13 Bänder keine Änderung der Eigenwerte hervorrufen. Für 14 Bänder hingegen mischen Band 10 und 14. HOMO-Energie entspricht der Ionisierungsenergie [115].

oberhalb des Vakuumniveaus, zeigen aber immer noch molekulartiges Verhalten und sind auch am Molekül lokalisiert. Dies trifft nicht mehr auf den Zustand XIV zu. Obwohl noch Anteile am Molekül zu finden sind, ist die räumliche Verteilung dieses Orbitals typisch für einen echten Streuzustand. Eine weitere Rechnung in einer 30Å großen Zelle lieferte ähnliche Ergebnisse. In dieser Zelle sanken zwar die Zustände XII und XIII unter das Vakuumniveau (ca. -30meV) der Zustand XIV blieb aber weiterhin Streuzustand.

In Bild VII.4 zeigen wir den Realteil der energieabhängigen Selbstenergie für Disilan. Das Bild ähnelt dem Ergebnis von Monosilan, ist aber im Energiebereich der Satellitenstrukturen glatter. Dies unterstreicht den Trend, daß im Grenzfall unendlich großer Moleküle der Zustand des Kristalls erreicht werden muß, Einzelanregungen daher im Kontinuum aufgehen sollten. Die besetzten Zustände zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Selbstenergie von der Energie, wobei der Anstieg der Selbstenergie im relevanten Energiebereich nahezu konstant ist. Wir finden einen Anstieg von -0.13eV/eV für die höheren besetzten Bänder, was etwas geringer ist als im Monosilan. Die unbesetzten Zustände zeigen wieder eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Energie. Für die Berechnung der Quasiteilchenkorrekturen verwenden wir daher einen Quasiteilchenrenormalisierungsfaktor von $\beta = 0.87$ für die besetzten und $\beta = 1.0$ für die unbesetzten Zustände.

Die damit berechneten Quasiteilchenenergien sind in Tabelle VII.8 gezeigt. Der Übersichtlichkeit wegen verzichten wir auf die Darstellung der Selbstenergiematrix und deren Eigenvektoren. Es zeigt sich aber auch bei Disilan ein dem Monosilan ähnliches Verhalten. Die besetzten Zustände sind diagonal in der Selbstenergiematrix. Lediglich die entarteten Zustände drei und vier sowie fünf und sechs zeigen eine Wechselwirkung und damit auch eine Mischung der Zustände, deren Eigenwerte bleiben aber durch die Diagonalisierung unverändert. Auch die unbesetzten Zustände sind praktisch diagonal in der Selbstenergiematrix, abgesehen von den entarteten Zuständen acht und neun, die ebenfalls miteinander mischen ohne ihren Eigenwert zu ändern. Nur der Streuzustand 14 bildet eine Ausnahme. Hier finden wir wieder das schon bei Monosilan aufgetretene Problem der Mischung der Streuzustände mit den Molekülzuständen. Durch Einbeziehung von Zustand 14 in die Selbstenergiematrix findet Mischung mit den unbesetzten Molekülzuständen statt, so daß deren Eigenwerte teils erheblich verändert werden.

Auch bei Disilan stellt sich die Frage der Konvergenz, insbesondere bezüglich der Vollständigkeit der Wellenfunktionen. In Bild VII.23 ist die Abhängigkeit der vier relevanten optischen Übergänge von der Zahl der verwendeten Bänder in der dielektrischen Funktion dargestellt. Wir finden, daß das optische Spektrum bei Verwendung von 512 Bändern ausreichend konvergiert ist, der verbleibende Fehler beträgt etwa 0.1eV . Aufgrund der erhöhten Anzahl von **G**-Vektoren verglichen mit Monosilan, benötigen wir auch eine größere Anzahl von Bändern, um Konvergenz zu gewährleisten. Dennoch ist auch hier die Zahl der benötigten Bänder für das optische Spektrum deutlich geringer als die Zahl der **G**-Vektoren und damit als die Anzahl der Bänder die für eine konvergierte dielektrische Matrix notwendig wäre.

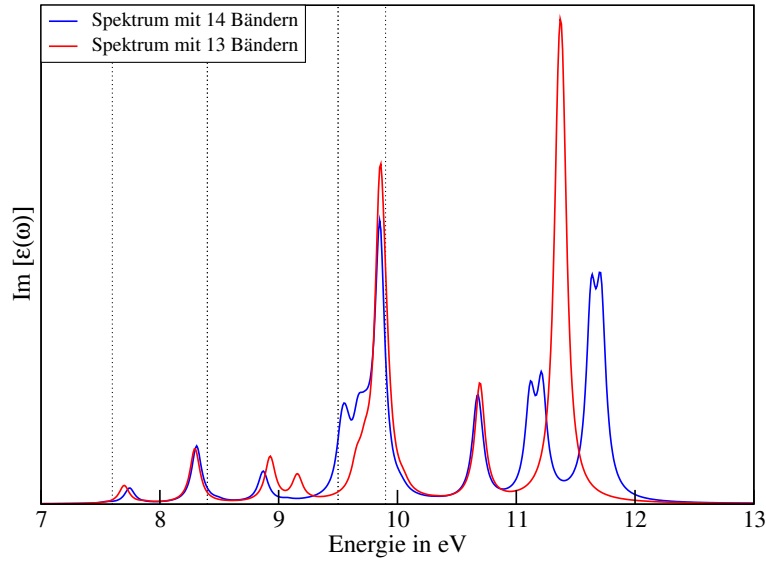


Abbildung VII.24: Spektrum von Disilan. Verbreiterung $\eta = 0.05\text{eV}$; experimentelle Anregungen durch senkrechte Linien angedeutet.

Experimentell sind nach Itoh *et al.* [115] optische Anregungen bei 7.6eV , 8.4eV , 9.5eV und 9.9eV zu beobachten. Im Spektrum berechnet mit 13 Zuständen, Bild VII.24, finden wir eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die erste Anregung liegt in unserer Rechnung bei 7.73eV , weitere bei 8.25eV , 9.15eV und 9.82eV . Die Einbeziehung von Band 14 vergrößert zwar die Anzahl der optischen Übergänge, das abgebildete Spektrum ändert sich aber für Übergänge unterhalb von 10eV nur moderat. Tatsächlich finden wir für den Übergang bei 9.5eV eine bessere Übereinstimmung als beim Spektrum mit 13 Bändern. Es ist daher anzunehmen, daß die verbleibenden Abweichungen zum Teil durch die ungenügende Beschreibung von Band 14 stammen.

VII.5 Kritik der Molekülergebnisse

Auch wenn wir am Ende dieser Arbeit eine Zusammenfassung aller Resultate geben, scheint es doch angebracht an dieser Stelle ein Resümee zu ziehen. Die Beschreibung des Grundzustandes von Molekülen mittels DFT ist mit hoher Genauigkeit möglich. Dies gilt in aller Regel auch für die ersten unbesetzten antibindenden Molekülorbitale, nicht aber notwendigerweise auch für höhere unbesetzte Molekülorbitale. Solche Molekülorbitale haben oft den Charakter von Streuzuständen und können auch in großen Superszellen nicht richtig beschrieben werden⁶. Daher ist zu erwarten, daß solche Zustände auch in Vielteilchenrechnungen nicht richtig beschrieben werden können.

Die Berechnung von Quasiteilcheneffekten in GW -Approximation ist für Moleküle möglich. Die Selbstenergie zeigt für besetzte Zustände eine Abhängigkeit von der Energie $\delta\Sigma/\delta E \approx -0.15\text{eV/eV}$, die von ähnlicher Größe wie bei Kristallrechnungen ist. Die unbesetzten Zustände hingegen zeigen eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Energie. Da die Vollständigkeit der Wellenfunktionen erst für eine Anzahl von Bändern, zweimal so groß wie die Anzahl der \mathbf{G} -Vektoren, $\#Band \approx 2\#\mathbf{G}$ erfüllt ist und die Superszellen darüberhinaus relativ groß sind, ist es praktisch nur bei kleinen Systemen möglich die energieabhängige Selbstenergie exakt zu berechnen. Wir schlagen daher als praktikablen Kompromiß die folgende Näherung vor. Die Selbstenergie wird in statischer Näherung unter Ausnutzung der Vollständigkeit berechnet. Der Quasiteilchenrenormalisierungsfaktor wird für besetzte Zustände auf $\beta = 0.85$ fixiert, für unbesetzte auf $\beta = 1.0$. Diese Vorgehensweise vermeidet das Problem der Vollständigkeit und ist überdies noch sehr effizient. Der Fehler der damit begangen wird ist im Hinblick auf die enormen numerischen Anforderungen bei dynamischer Rechnung für einige

⁶Dieses Verhalten ist nicht auf das Ortsraumprogramm beschränkt sondern wurde auch mit VASP [50] beobachtet.

tausend Bänder mit $\sim 0.2\text{eV}$ sicherlich vertretbar⁷.

Die Berechnung der optischen Spektren ist für Moleküle ebenfalls möglich. Es zeigte sich, daß die im Kristall verwendeten Näherungen, wie Vernachlässigung der Dynamik in der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung und die Beschränkung auf den resonanten Teil des Exzitonhamiltonians, auch hier erfolgreich sind. Die Vollständigkeit der Wellenfunktionen die einen großen Einfluß auf die dielektrische Funktion hat, ist bei gemeinsamer Betrachtung von Quasiteilchen und exzitonischen Effekten in den optischen Spektren weit weniger kritisch. Wir finden, daß Konvergenz für die optischen Anregungen bereits bei einer Anzahl von Bändern eine Größenordnung geringer als für die Vollständigkeit notwendig, erreicht wird.

Die wohl größte Fehlerquelle bei der Berechnung von optischen Spektren sind unbesetzte anti-bindende Molekülorbitale, die nicht richtig beschrieben werden können und praktisch Streuzustände sind sowie durch die Superzellenapproximation beeinflusste Streuzustände selbst. Zustände solcherart führen zu einer Wechselwirkung mit den übrigen Molekülzuständen und damit zu einer Verschiebung der Eigenwerte und des spektralen Gewichts in den optischen Spektren, abhängig von der Superzellen-größe. Dennoch ist die Nichtberücksichtigung dieser Zustände ebenfalls fehlerbehaftet, da einerseits alle unbesetzten antibindenden Molekülorbitale zur optischen Absorption beitragen können, andererseits ein vollständiges Funktionensystem zur Konstruktion von Quasiteilchen- und Elektron-Loch-Wellenfunktionen benötigt wird. Im Sinne einer konsistenten und wenig fehlerbehafteten Rechnung, ist es unserer Meinung nach sinnvoll, Streuzustände bei der Berechnung von Quasiteilchenkorrekturen und exzitonischen Effekten dennoch nicht mit zu berücksichtigen.

Die Berechnung von optischen Spektren ist durch die der DFT und der Superzellenapproximation anhaftenden Probleme für viele Moleküle sicherlich von etwas geringerer Güte, als gutkonvergierte quantenchemische Rechnungen. Daher kann das weitere Ziel der Beschreibung von optischen Spektren für Moleküle nur in Bereichen liegen, die quantenchemischen Rechnungen verschlossen bleiben. Dies wären etwa die Berechnung von größeren Molekülen, insbesondere aber auch die Berechnung von Molekülen mit Einbeziehung der Umgebung, also etwa Lösungen oder Moleküle auf Oberflächen.

⁷Bei Annahme, daß der Fehler des Renormalisierungsfaktors $\Delta\beta = \pm 0.05$ und Quasiteilchenkorrektur $\delta\Sigma = 4.0\text{eV}$ ist.

VIII Wassermolekül und Eis

Wasser stellt ein sehr interessantes, aber auch numerisch schwierig zu behandelndes Molekül dar. Wir besprechen zunächst die Eigenschaften des einzelnen Wassermoleküls mit den oben für Moleküle ausführlich besprochenen Näherungen und Vorgehensweisen. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden wir auf die Spektren von zum Kristall kondensierten Wassermoleküle, also Eis, zu prechen kommen und auf die Unterschiede zum einzelnen Molekül eingehen.

VIII.1 Wassermolekül

Wir berechnen das Wassermolekül in GGA-Näherung und verwenden eine 10\AA große Superzelle mit $64 \times 64 \times 64$ Gitterpunkten. Die für GGA-Rechnungen relativ grobe Gitterdiskretisierung erreichen wir durch die Verwendung von weichen Troulier-Martins Pseudopotentialen [57]. Dennoch bedingt diese Anzahl von Gitterpunkten über 6000 \mathbf{G} -Vektoren für eine konvergierte Quasiteilchen-Vielteilchenrechnung. In DFT-GGA-Rechnung finden wir eine Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungs-länge von 0.966\AA und einen Bindungswinkel von 104.49° (Exp. in Gasphase: 0.957\AA und 104.47°). Wassermoleküle haben neben den vier besetzten Valenzorbitalen noch zwei unbesetzte antibindende Molekülorbitale. Die strukturellen Werte unserer Rechnung stimmen hervorragend mit dem Experiment überein. Dennoch zeigt sich, dass wir das zweite unbesetzte Molekülorbital nicht völlig beschreiben können. Wir finden, daß dieses Orbital in DFT-GGA Rechnung knapp oberhalb des Vakuum-Niveaus liegt und erst bei sehr grossen Superzellengrößen darunter zu liegen kommt. Dies ist kein Effekt der Pseudopotentiale oder des verwendeten Dichtefunktionalprogrammes, sondern scheint tatsächlich an der Superzellenapproximation zu liegen; zumindest fanden wir das selbe Verhalten auch mit dem DFT-Programm „VASP“, welches andere Pseudopotentiale und ebene Wellen zur Darstellung der Orbitale verwendet [50].

In Bild VIII zeigen wir den Realteil der Selbstenergie für das Wassermolekül. Die Darstellung ähnelt dem obigen Resultat von Monosilan. Die besetzten Zustände zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Selbstenergie von der Energie wobei aber der Anstieg im relevanten Energiebereich nahezu konstant ist. Für die unbesetzten Zustände hingegen ergibt sich wiederum ein quasi verschwinden-

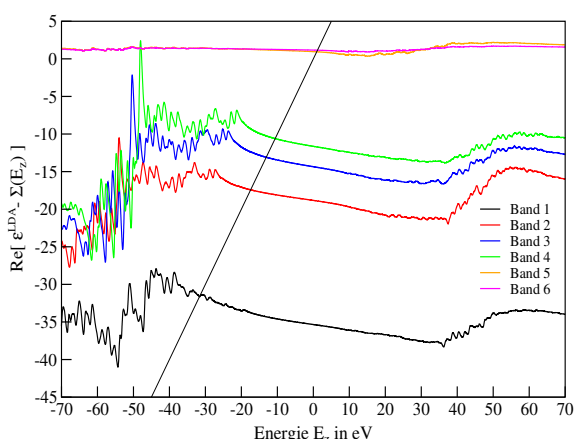


Abbildung VIII.1: Energieabhängige Quasiteilchenkorrektur $\varepsilon_v^{QP} = \varepsilon_v^{LDA} + \Sigma_{vv}(E_z)$ für die diagonalen Anteile der Selbstenergiematrix; Schnittpunkte der Diagonale, gestrichelte Linie, mit der Selbstenergie markiert die Quasiteilchenenergien. 260 Bänder in dielektrischer Funktion.

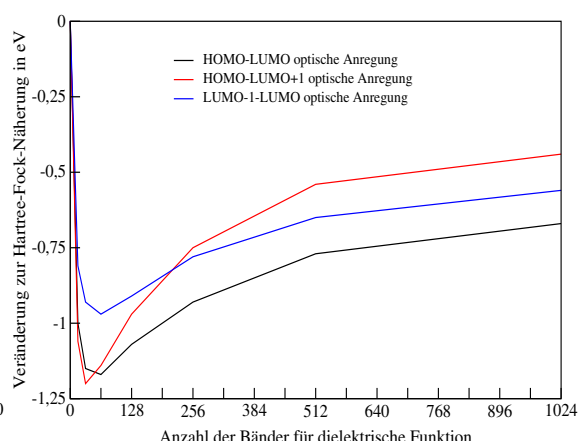


Abbildung VIII.2: Einfluß der Anzahl der Bänder in dielektrischer Funktion auf die optischen Anregungsenergien.

Band	DFT-GGA	HFock	Selbstenergiematrix					
1	-25.194	-36.916	-32.929	-0.421	-0.222	-0.104	0.080	-0.061
2	-13.112	-19.136	0.000	-18.799	0.047	-0.017	0.009	-0.002
3	-9.266	-15.466	0.096	0.000	-14.416	0.049	-0.057	0.050
4	-7.208	-13.158	0.000	0.000	0.001	-11.939	0.003	-0.001
5	-0.882	0.926	0.075	0.001	0.177	0.000	0.635	-0.952
6	0.612	1.858	-0.065	0.015	-0.211	0.001	-0.014	1.057

Tabelle VIII.1: DFT-GGA- und Hartree-Fock-Energien, sowie Matrix der Quasiteilchenenergien (512 Bänder in dielektrischer Funktion) $\delta_{\Lambda,\Lambda'}\varepsilon_{\Lambda} + \langle \Lambda | \Sigma(\varepsilon_{\Lambda}^{QP}) - V^{xc} | \Lambda' \rangle$ für die ersten 6 Bänder. Die Selbstenergiematrix ist hermitesch. Die obere Dreiecksmatrix (blau) einschließlich der Hauptdiagonalen (grün) zeigt die Realteile, die untere Dreiecksmatrix (gelb) die Imaginärteile.

Band	Eigenwerte	Vektoren						
1	-32.946	0.999	0.030	0.013	0.005	0.003	0.003	
2	-18.787	0.030	0.999	0.012	0.002	0.000	0.001	
3	-14.418	0.013	0.012	0.999	0.020	0.011	0.015	
4	-11.937	0.005	0.002	0.020	1.000	0.000	0.000	
5	-0.130	0.003	0.000	0.001	0.000	0.780	0.626	
6	1.826	0.003	0.001	0.015	0.000	0.626	0.780	

Tabelle VIII.2: Eigenwerte und Betrag der Eigenvektoren der Selbstenergiematrix für die ersten sechs Zustände. Eigenwerte und Vektoren sind zeilenweise aufgeführt. Die rot markierten Anteile zeigen die Mischung der Bänder 5 und 6 an.

der Anstieg der Selbstenergie, analog zum Monosilan. Bemerkenswert ist allerdings, daß der Anstieg für die besetzten Zustände etwa -0.11eV/eV beträgt und damit kleiner ist als im Monosilan. Für die Berechnung der Quasiteilchenkorrekturen in statischer Rechnung unter Ausnutzung der Vollständigkeit verwenden wir daher einen Quasiteilchenrenormalisierungsfaktor $\beta = 0.9$ für die besetzten und $\beta = 1.0$ für die unbesetzten Zustände.

In Tabelle VIII.1 geben wir neben den DFT-LDA- und den Hartree-Fock-Energien die so berechnete Selbstenergiematrix für das Wassermolekül an. Die Hartree-Fock-Näherung bewirkt eine bedeutende Aufweitung der DFT-GGA-Bandlücke um 7.8eV von 6.3eV auf 14.1eV . Bei Verwendung von 512 Bändern in der dielektrischen Funktion finden wir eine Quasiteilchenbandlücke, ohne Diagonalisierung, von 12.5eV . Die Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie sind für die besetzten Zustände klein. Es findet zwar eine gewisse Wechselwirkung zwischen den Bändern eins und zwei statt, die Auswirkungen auf die Quasiteilchenkorrekturen sind aber vernachlässigbar. Eine deutlich größere Wechselwirkung finden wir bei den unbesetzten Zuständen fünf und sechs. In der Tat ist das Nichtdiagonalelement $\Sigma_{5,6}$ größer als das Hauptdiagonalelement $\Sigma_{5,5}$. Dies ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten und ein Artefakt der zu geringen Superzelle und des nicht richtig beschriebenen unbesetzten LUMO+1. In einer grösseren Superzelle verringert sich die Wechselwirkung beider Zustände, bleibt aber immer noch relativ groß.

In Tabelle VIII.2 sind die Eigenwerte und Eigenvektoren der Selbstenergiematrix aufgeführt. Erwartungsgemäß sind die besetzten Bänder praktisch diagonal und tragen keine Wechselwirkung mit anderen Zuständen. Die beiden unbesetzten Zustände fünf und sechs erfahren dagegen eine fast vollständige Durchmischung und dementsprechend auch eine deutliche Änderung ihrer Energieeigenwerte. Ohne die Wechselwirkung mit dem sechsten Zustand, wäre der fünfte Zustand ebenfalls diagonal, mit unverändertem Eigenwert.

In Bild VIII.1 sind die Spektren für fünf und sechs Bänder gezeigt. Obwohl die Wechselwirkung der Zustände fünf und sechs zu einer deutlichen Verschiebung der Eigenwerte führt, sind die Auswirkungen auf das Spektrum relativ gering. Die erste optische Anregung bei 7.2eV wird lediglich

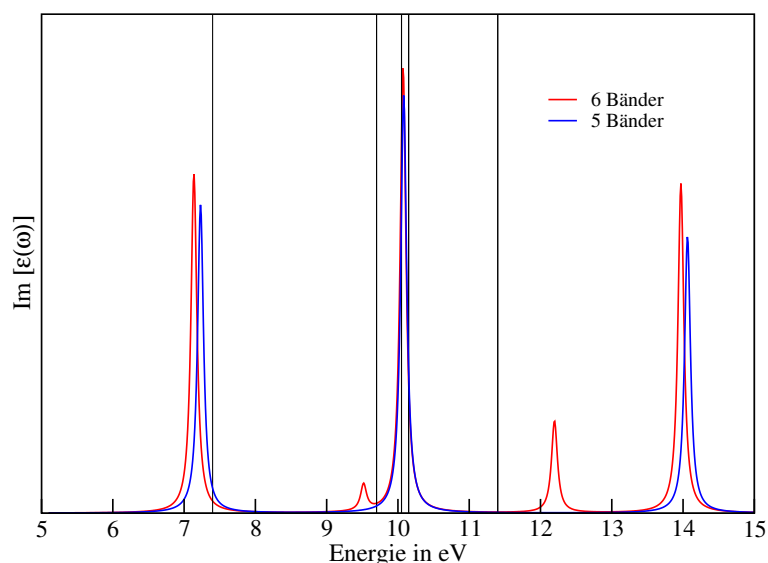


Abbildung VIII.3: Optisches Spektrum für das Wasser-Molekül; volle Quasiteilchenkorrekturen, Verbreiterung $\eta = 0.05\text{eV}$. Die vertikalen Linien deuten die experimentellen Anregungen an.

um 0.1eV rotverschoben, trotz Verkleinerung des HOMO-LUMO-Gaps um 0.7eV bei Diagonalisierung. Der Grund dafür ist nun, durch Verwendung von „echten“ Quasiteilchenwellenfunktionen, eine Veränderung der exzitonischen Wechselwirkung, so daß die beiden gegenläufigen Prozesse sich wiederum nahezu aufheben. Wir können daher erwarten, daß, obwohl der unbesetzte Zustand sechs nicht völlig richtig beschrieben wird, das Spektrum hinreichend gut berechnet werden kann.

Da wir für Wasser eine deutlich höhere Anzahl von \mathbf{G} -Vektoren zu verwenden haben als etwas für Monosilan, stellt sich natürlich die Frage, inwieweit die Vollständigkeit der Wellenfunktionen die Konvergenz von Quasiteilchen und exzitonischen Effekten beeinflusst. In Bild VIII.2 ist die Veränderung der Lage der optischen Anregungen in Abhängigkeit von der verwendeten Bandanzahl in der dielektrischen Funktion dargestellt. Das Verhalten ist qualitativ ähnlich zum Monosilan, mit dem Unterschied, daß die Hartree-Fock-Approximation eine deutliche Überschätzung der optischen Anregungen bewirkt. Weiterhin ist feststellbar, daß, anders als bei Monosilan, Konvergenz für 256 Bänder noch nicht erreicht ist. Eine Abschätzung zeigt, daß selbst für 1024 Bänder die optischen Übergänge um ca. 0.1eV rotverschoben bleiben. Wir finden also auch bei Wasser den Trend wieder, daß optische Spektren erst mit einer relativ hohen Anzahl Bänder, ausreichend gut beschrieben werden können, diese Zahl aber immer noch eine Größenordnung unterhalb der für die Vollständigkeit notwendigen Anzahl von Zuständen liegt. Berücksichtigen wir die noch enthaltene Rotverschiebung von 0.1eV so sind die Abweichungen zwischen unserer Rechnung und dem Experiment gering. Wir finden mit 7.24eV (Exp. 7.4eV), 9.62eV (9.7eV) und 10.07eV ($10.05\text{...}10.15\text{eV}$) für die ersten drei Übergänge eine Diskrepanz von $0.1\text{...}0.2\text{eV}$.

VIII.2 Kondensierte Wassermoleküle - Eis

Wasser ist ein überaus interessanter und zugleich komplizierter Stoff. Tatsächlich ist Wasser in weiten Teilen, trotz umfangreicher Untersuchungen, noch unverstanden¹. Dies gilt zum Teil auch für die optischen Eigenschaften von flüssigem und kristallinem Wasser.

Die optischen Spektren von amorphen, hexagonalen und ebenso kubischen Eis zeigen ein stark ausgeprägtes erstes Absorptionsmaximum bei 8.7eV [124, 125]. Eine ähnliche Struktur tritt auch bei

¹Ein interessanter Artikel dazu findet sich in „Die Zeit“ vom 27. 11. 2003, bzw. unter [http : //www.zeit.de/2003/49/N – Wasser-Wissenschaft](http://www.zeit.de/2003/49/N-Wasser-Wissenschaft) .

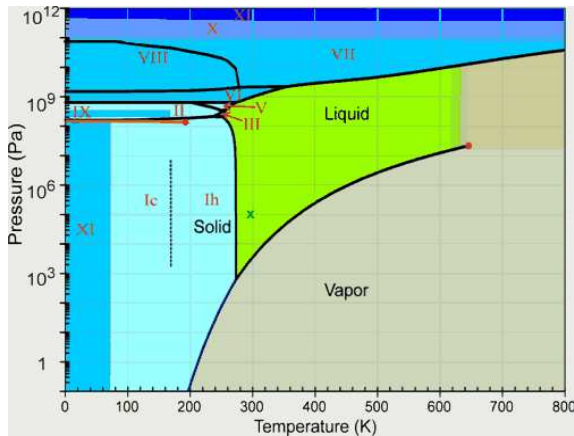


Abbildung VIII.4: Phasendiagramm von Wasser. Natürlich tritt das hexagonale Eis (Ih) auf. Referenz aus [133].

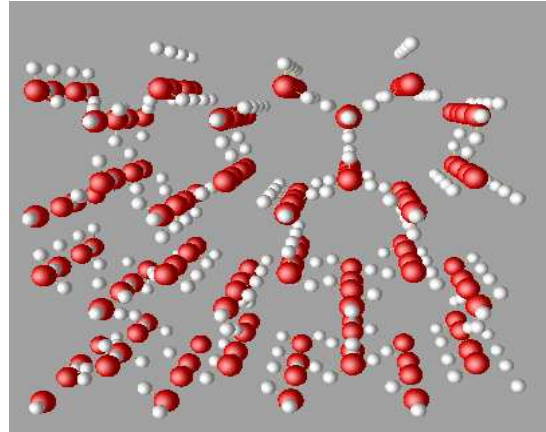


Abbildung VIII.5: Modell des natürlich auftretenden und in unserer Rechnung verwendeten hexagonalen Eises.

flüssigem Wasser auf [126, 127]. Das universelle Auftreten dieser Struktur bei 8.7eV in einer Reihe von Wasserphasen deutet auf einen molekularen Ursprung hin und scheint nicht von einer speziellen kristallinen Struktur oder besonderen Symmetrie zu stammen. Die erste optische Anregungsenergie des Wassermoleküls hingegen tritt, wie zuvor besprochen, bei 7.4eV auf. Die bei Kondensation einsetzenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen führen zu einer Verbreiterung der scharfen Molekülniveaus und damit letztlich zu einer Bandstruktur. Damit einhergehend sollten ebenfalls die Übergangsenergien zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen verringert werden [128, 129, 130]. Bei Wasser beobachten wir aber gerade den gegenteiligen Fall.

Numerische Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Eis auf DFT-LDA-Niveau zeigen ein Einsetzen der Absorption unterhalb von 6eV [131]. Für die experimentell beobachtete Blauverschiebung bei kondensiertem Wasser wurden zwei Erklärungen herangezogen. Zum einen Lösungs- und Rydbergisierungseffekte² [132], zum anderen exzitonische Effekte auf molekularem Niveau [129, 130]. Die Lösung dieses Problems erfordert daher die genaue numerische Modellierung von einzelnen Wassermolekülen und von kondensiertem Wasser unter Berücksichtigung von Quasiteilchen- und exzitonischen Effekten.

Kondensiertes Wasser kommt, abhängig von Druck und Temperatur, in zahlreichen Phasen vor, Bild VIII.4. Für die optischen Spektren zeigt sich aber nur ein geringer Unterschied zwischen den einzelnen Modifikationen des Eises. Flüssiges Wasser zeigt im Prinzip ein ähnliches Spektrum, ist numerisch aber aufgrund der Unordnung der Wassermoleküle äußerst schwierig zu behandeln. Wir verwenden daher als Modellsystem für unsere Rechnung natürlich auftretendes hexagonales Eis (ice-Ih), Bild VIII.4. Die Sauerstoffatome dieser Struktur besetzen die Gitterpunkte eines hexagonalen Wurtzit-Gitters, Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Wasserstoffatome besetzen die Räume zwischen benachbarten Sauerstoffatomen derart, daß sie schwach ungeordnet sind aber dennoch die „Eis-Regeln“ befolgen. Das heißt, daß jedes Sauerstoffatom kovalent zu zwei Wasserstoffatomen gebunden ist mit der Randbedingung, daß nur eines dieser Wasserstoffatome zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen liegen darf. Wir modellieren diese quasi Unordnung nach Jenkins *et al.* [134] mit einer Supercelle bestehend aus 16 Molekülen. Die verwendete Gitterdiskretisierung beträgt 0.157\AA , 16 k-Punkte in der IBZ wurden für die Grundzustandsberechnung verwendet. Wir verwendeten die Methode nach Perdew, Burke und Enzerhof für Austausch und Korrelation in DFT-GGA [135]. Für die Berechnung der optischen Spektren verwendeten wir 40 zufällige k-Punkte, die Quasiteilchenkorrekturen werteten wir an acht Referenzpunkten in der BZ aus. Für das einzelne Wassermolekül berechneten

²Destabilisierung von hochangeregten Zuständen in kondensierten Phasen durch die Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen.

wir Quasiteilchen- und exzitonische Effekte mit der vollen dielektrischen Funktion in der Näherung unabhängiger Teilchen. Für diese Effekte in den Kristallberechnungen der Halbleiter verwendeten wir hingegen die dielektrische Modellfunktion nach Bechstedt, Gleichung (III-101). Obwohl dies für einen Molekulkristall sicher eine noch größere Approximation darstellen sollte als etwa für Halbleiter, verwendeten wir die dielektrische Modellfunktion auch in den Rechnungen zu Eis. Unsere Ergebnisse zeigen aber, daß diese Vorgehensweise gerechtfertigt ist.

In Bild VIII.6 zeigen wir die Bandstruktur von hexagonalem Eis in der von uns verwendeten Zelle. Die DFT-GGA-Bandlücke beträgt 5.6eV und ist damit kleiner als das HOMO-LUMO-Gap im Molekül mit 6.2eV . Die besetzten Bänder zerfallen in vier Gruppen, die energetisch deutlich voneinander separiert sind. Diese vier Gruppen stammen von den vier besetzten Molekülorbitalen des einfachen Wassermoleküls. In der Tat sind die energetischen Abstände dieser Bandgruppen identisch zu denen des Moleküls. Die Dispersion der besetzten Bänder im Eis ist gering und deutet darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Wassermolekülen ebenfalls relativ gering sein wird. Lediglich die Gruppe c, entspricht HOMO-1 im Molekül, zeigt eine gewisse Dispersion. Das zu dieser Bandgruppe gehörende typische Orbital ist in Bild VIII.7 (c) dargestellt. Im Vergleich mit dem entsprechenden Orbital des einfachen Moleküls, Bild VIII.8(c), zeigt sich eine moderate Veränderung des Orbitalcharakters. Wir können daher davon ausgehen, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil der Bindung im Eis von diesem Orbital ausgeht, was aufgrund seines Dipolcharakters auch zu erwarten ist. Dennoch müssen wir feststellen, daß die besetzten Orbitale des Wassermoleküls, Bild VIII.8, ihre Gestalt bei Kondensation zu Eis, Bild VIII.7, nur wenig ändern.

In Bild VIII.2 vergleichen wir die optischen Spektren berechnet auf DFT-GGA-Niveau, mit Quasiteilcheneffekten sowie zusätzlich mit exzitonischen Effekten mit dem experimentellen Resultat [125]. Das DFT-GGA-Spektrum stimmt mit schon früher in Näherung unabhängiger Teilchen veröffentlichten Spektren überein [131]. Das Einsetzen der Absorption beginnt in dieser Näherung bei zu kleinen Energien, unterhalb 6eV , verglichen mit dem Experiment, wobei das erste Absorptionsmaximum bei 8eV wesentlich schwächer ausgeprägt ist, als das experimentelle Gegenstück. Die Berücksichtigung von Quasiteilcheneffekten führt zu einer deutlichen Blauverschiebung des Spektrums, wobei die Positionen der Maxima bei viel zu großen Energien liegen. Die weitere Berücksichtigung von exzitonischen Effekten führt erwartungsgemäß wieder zu einer Rotverschiebung des Spektrums. Zusätzlich erfolgt aber eine deutliche Verstärkung des ersten Absorptionsmaximums. Wir finden damit eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie, insbesondere wenn man bedenkt, daß mit 40 k-Punkten die Brillouin-Zone nur vergleichsweise schwach abgebildet werden kann. Weiterhin ist auch zu erwarten, daß die nichtlokalen Anteile des Pseudopotentials $[V_{nl}, \mathbf{x}]_-$, ähnlich wie bei Diamant, zu einer gewissen Veränderung des Spektrums führen sollten. Im übrigen zeigt die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie auch, daß die Verwendung einer dielektrischen Modellfunktion gerechtfertigt war.

Nachdem wir nun in der Lage sind, die Herkunft des ersten Absorptionsmaximums auf exzitonische Effekte zurückzuführen, bleibt die Frage, warum die Absorption bei höheren Energien als die der Molekülübergänge einsetzt. Fassen wir dazu zunächst die oben erhaltenen Ergebnisse für das Wassermolekül zusammen. Die optische HOMO-LUMO Übergang des Moleküls in DFT-GGA liegt bei 6.2eV . Die Quasiteilcheneffekte vergrößern diese Bandlücke auf 12.5eV . Exzitonische Effekte kompensieren diese fast vollständig, so daß mit einer Exzitonienbindungsenergie von 5.3eV ein endgültiger HOMO-LUMO-Übergang von 7.2eV erreicht wird. Dieser Wert ist ebenfalls in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment [136]. Vergleichen wir nun diese Werte mit Eis, so zeigt sich, daß Quasiteilcheneffekte eine Rotverschiebung von 4.5eV bewirken, während die Exzitonienbindungsenergie einen Wert von 3.2eV aufweist. Quasiteilchen- und exzitonische Effekte sind daher im Eis gegenüber dem Molekül um 29 und 40% verringert. Eine solche Verringerung ist auch zu erwarten, ist doch die Abschirmung im Eis deutlich höher als im einzelnen Molekül. Dennoch, die Tatsache, daß die Exzitonienbindungsenergie wesentlich stärker betroffen ist, weist auf einen weiteren Effekt hin. Die anziehende Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch ist umgekehrt proportio-

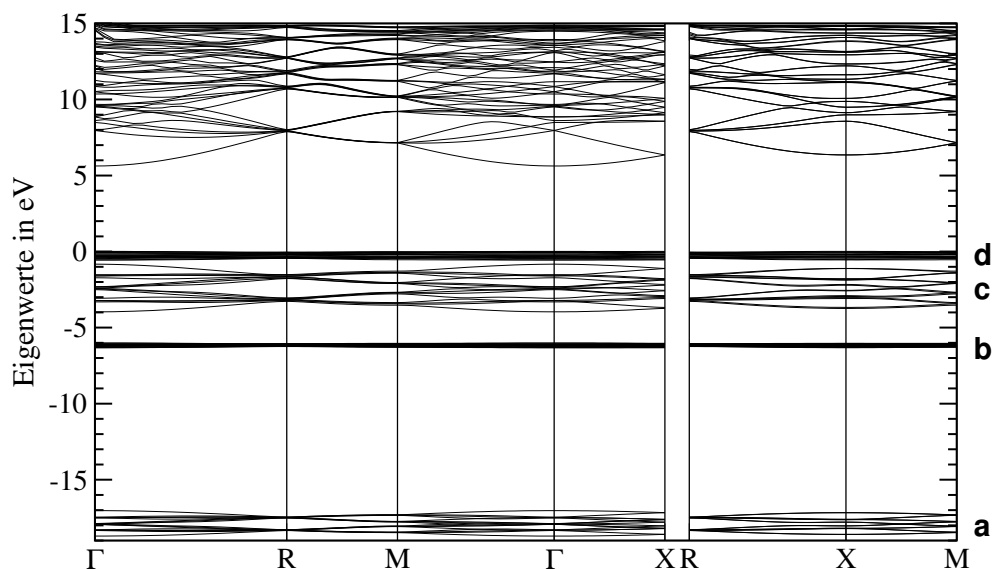


Abbildung VIII.6: DFT-GGA Bandstruktur von hexagonalem Eis. 64 besetzte und 48 unbesetzte Bänder. Eigenwerte wurden verschoben, so daß Γ -Valenzbandminimum am Energienullpunkt fixiert wurde. Die Markierungen der vier Bändergruppen a,b,c,d indizieren die Art der auftretenden Orbitale, siehe Bild VIII.7.

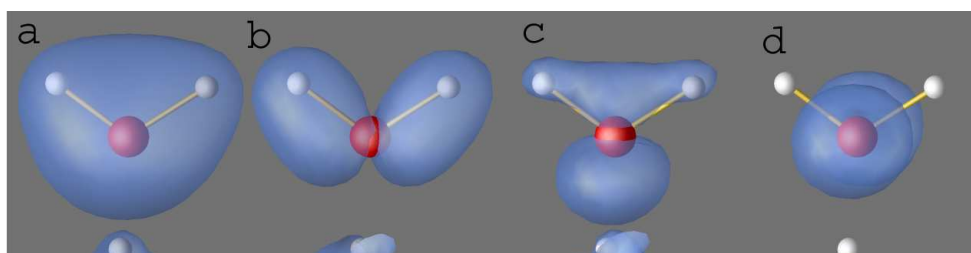


Abbildung VIII.7: Betragssquadrat der Wellenfunktionen im Eis am Γ -Punkt. Die Markierungen a,b,c,d entsprechen den vier Bändergruppen der Bandstruktur, siehe Bild VIII.6. Bemerkenswert ist die große Ähnlichkeit mit den Molekülorbitalen des einzelnen H_2O -Moleküls, vergl. Bild VIII.8.

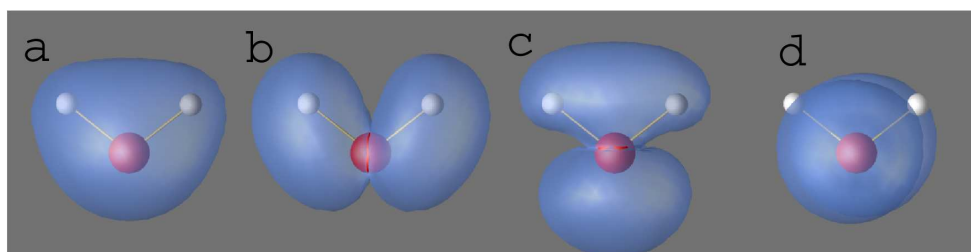


Abbildung VIII.8: Betragssquadrat der Wellenfunktionen im Wassermolekül. Die Markierungen a,b,c,d entsprechen den vier besetzten Orbitalen HOMO-3,HOMO-2,HOMO-1 und HOMO.

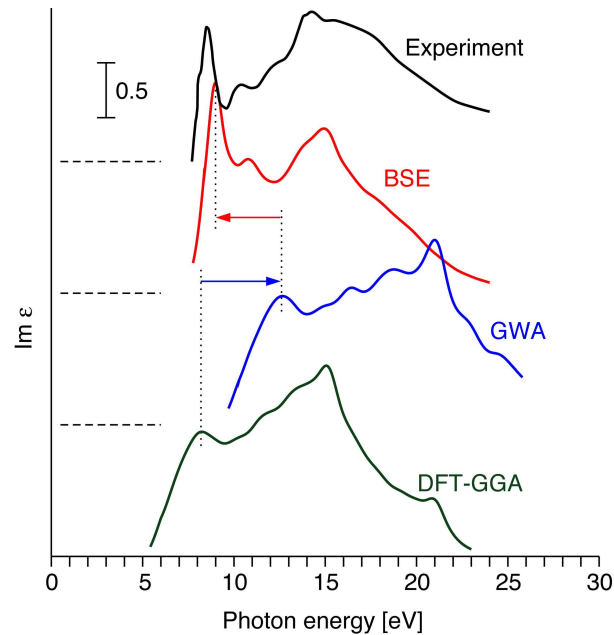


Abbildung VIII.9: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von hexagonalem Eis, Exp. bei 80K aus [125]. Rechnungen in DFT-GGA, mit Quasiteilchen (GWA) und exzitonischen Effekten (BSE). Die Blauverschiebung des ersten Absorptionsmaximums aufgrund der Quasiteilcheneffekte wird zum großen Teil durch die exzitonischen Effekte kompensiert (schematisch durch Pfeile dargestellt).

nal zu deren Abstand, dem Exzitonenradius. Damit verbunden ist also die Exzitonenbindungsenergie ebenfalls abhängig von der mittleren räumlichen Elektron-Loch-Verteilung, dem Exzitonenradius. Im Falle es Moleküls kann die räumliche Elektron-Loch-Verteilung einfach in einer Δ scf-Rechnung zwischen dem nur mit einem Elektron besetzten HOMO und dem ebenfalls mit einem Elektron bestzten LUMO festgestellt werden. Regt man das Wassermolekül optisch an, so bleibt das HOMO, trotz Verlust eines Elektrons, nahezu unverändert, Bild VIII.10 (a) und (b). Das nun einfach besetzte LUMO zeigt dagegen eine deutlich größere Veränderung. Das ungestörte LUMO besitzt signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Sauerstoffatoms mit geringen Anteilen am Wasserstoff, Bild VIII.10 (a); das optisch angeregte LUMO hingegen eine beträchtliche Vergrößerung der Anteile am Wasserstoff, Bild VIII.10 (b). Dennoch bleibt das Elektron auf das Wassermolekül beschränkt. Der berechnete Erwartungswert des Exzitonenradius beträgt 2.27\AA .

Wie ändert sich nun die räumliche Verteilung der angeregten Elektronen bei kondensiertem Wasser? Durch Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung (II-68) erhält man eine Zweiteilchen-Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ die von Elektron und Lochkoordinate abhängt. Der Schwerpunkt des Loches der Zweiteilchen-Wellenfunktion die das erste Absorptionsmaximum im Kristall verursacht, ist nahe an einem Sauerstoffatom \mathbf{R}_O lokalisiert. Für eine solche Zweiteilchen-Wellenfunktion mit fixiertem Loch am Sauerstoff zeigen wir die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons $|\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h = \mathbf{R}_O)|^2$ in Bild VIII.11. Immer noch erkennbar ist das dieser Wellenfunktion zugrundeliegende LUMO. Dennoch ist auch feststellbar, daß das Elektron eine deutlich größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit weiter vom Molekül entfernt hat. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons geht dabei teilweise zu den nächsten und zum geringen Teil auch zu den übernächsten Nachbarmolekülen über. Der Berechnete Abstand zwischen Elektron und Loch ist mit 4.02\AA ebenfalls deutlich größer als im isolierten Molekül. Dennoch bleibt festzustellen, daß das Exziton im Eis den Charakter eines lokalisierten Frenkel-Exzitons behält.

Dieses Resultat ermöglicht eine einfache intuitive Erklärung für die ungewöhnliche Verschiebung des Absorptionsmaximums zur höheren Energie: Die im Kristall vorhandenen benachbarten Moleküle ermöglichen es dem optisch angeregten Elektron sich weiter vom am Sauerstoff fixiertem

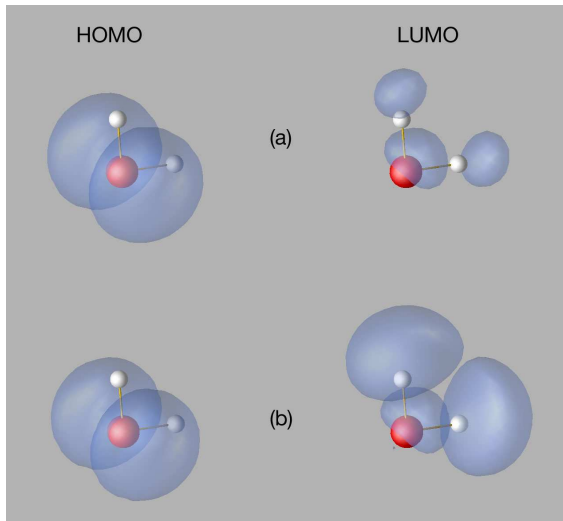


Abbildung VIII.10: Darstellung der HOMO und LUMO Orbitale des Gasphasen-Wassermoleküls im Grundzustand (a) und bei optischer Anregung (b)

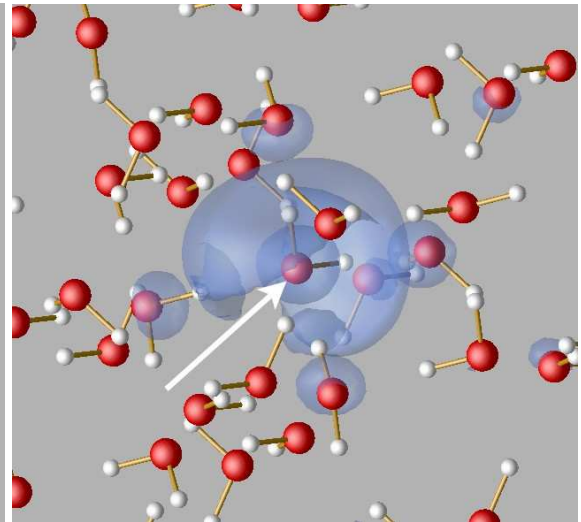


Abbildung VIII.11: Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons der Exzitonwellenfunktion für die erste optische Anregung im hexagonalen Eis. Das Loch ist am Sauerstoff fixiert (durch Pfeil angedeutet).

Loch zu entfernen, als dies im isoliertem Molekül möglich wäre. Damit einhergehend muß aber auch die Bindungsenergie (hier von 5.3eV auf 3.2eV) verringert werden. Dieser Effekt, gemeinsam mit der Verstärkung und „Verschärfung“ des ersten Absorptionsmaximums aufgrund der Elektron-Loch-Wechselwirkung überkompensiert die bei der Kondensation auftretende Verkleinerung des HOMO-LUMO-Gaps und bewirkt damit letztlich die beobachtete Blauverschiebung der optischen Absorption. Die Kondensation bewirkt also eine Veränderung des Orbitalcharakters der angeregten Zustände, während die besetzten Zustände nahezu unverändert bleiben, Bild VIII.7 und VIII.8. Die Empfindlichkeit der optischen Anregung auf die das Wassermolekül umgebenden Nachbarmoleküle läßt weiterhin vermuten, daß Ionen oder gelöste Stoffe allgemein die optischen Eigenschaften der ersten Anregung modifizieren können. Die Rechnung zeigt aber auch, daß die angeregten Zustände im Wasser weit empfindlicher auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen reagieren als der elektronische Grundzustand.

IX Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht die optischen Spektren von Kristallen, Oberflächen und Molekülen für prototypische Systeme. Das Ziel bestand darin, einen Formalismus, den der Vielteilchenstörungstheorie, auf die Berechnung von optischen Eigenschaften von Systemen, unabhängig von ihrer Dimensionalität, anzuwenden, Randbedingungen und Grenzen des Formalismus zu erkennen und nicht zuletzt auch die numerische Implementierung zu ermöglichen. Wir haben uns für die Behandlung der Vielteilcheneffekte, wie Quasiteilchenshifts und Coulomb-Wechselwirkung von Elektronen und Löchern, mittels der Vielteilchenstörungstheorie, also der Lösung der Dyson-Gleichung für die Einteilchen-Greensfunktion und der Bethe-Salpeter-Gleichung für die Polarisationsfunktion, entschieden, da dies aus heutiger Sicht die einzige Herangehensweise ist, die unabhängig von der Dimensionalität des Systems gute Ergebnisse für Ein- und Mehrteilchenanregungen bzw. Spektren liefern kann.

Die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung für die Polarisationsfunktion, die die makroskopische dielektrische Funktion bestimmt, ist im allgemeinen ein nichttriviales Problem. Wir konnten in dieser Arbeit erstmals zeigen, daß ein numerisch effizientes Verfahren, basierend auf einer Formulierung als Anfangswertproblem, verwendet werden kann, um diese Gleichung zu lösen, welches nur noch mit $O(N^2)$ skaliert, im Gegensatz zur allgemein verwendeten Diagonalisierung mit $O(N^3)$. Dieser methodische Fortschritt ermöglichte es uns, optische Spektren nicht nur für Kristalle mit großen Elementarzellen wie Eis, sondern erstmalig auch solche von Oberflächen, Si(110):H und Si(001):H, zu berechnen. Wir konnten damit zeigen, daß die intrinsischen Anteile der optischen Anisotropie, des als prototypisch verstandenen RA-Spektrums der Si(110)-Oberfläche, durch anisotrope Terminierung der Kristallwellenfunktionen an der Oberfläche dominiert werden. Die eigentlich als bedeutender Anteil an der optischen Anisotropie angesehenen Oberflächenlokalfeldeffekte scheinen dagegen bei Siliziumoberflächen nur einen geringen Einfluß zu haben.

Mit Hilfe der Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie konnten wir ein weiteres interessantes Problem, das der wasserstoffbedeckten InP(001)- und GaP(001)-Oberflächen lösen. Experimentell widersprüchliche Veröffentlichungen zeigten unter bestimmten Präparationsbedingungen eine langreichweitige Ordnung der wichtigen (001)-Wachstumsoberfläche, die mit einer Mott-Hubbard-artigen starken Elektron-Elektron-Korrelation erklärt wurden. Wir konnten mit Hilfe von Gesamtenergierechnungen, simulierten STM-Bildern und berechneten RA-Spektren zeigen, daß diese Oberfläche wasserstoffbedeckt ist und mit dem von uns vorgeschlagenen (2x2)-2D-2H-Modell übereinstimmt.

Aus methodischer Sicht ist die Beschreibung von Kristallen und Oberflächen sehr ähnlich. So ist etwa die Beschränkung auf die diagonalen Anteile der Selbstenergie und deren approximative Berechnung nach Bechstedt *et al.*, oder die Verwendung einer diagonalen dielektrischen Modellfunktion im Kern des Exzitonenhiltonians möglich. Diese Näherungen sind für die Beschreibung von Vielteilcheneffekten bei Molekülen aber nicht mehr möglich. Als Konsequenz dessen erfordern solche Molekülrechnungen, gemessen an deren Größe, einen beachtlichen numerischen Aufwand. Wir untersuchen in dieser Arbeit die Selbstenergie von Molekülen am Beispiel von Monosilan SiH₄ in verschiedenen Näherungen und betrachten den Einfluß der Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie auf die Quasiteilchenkorrekturen und auf die optischen Spektren. Zur korrekten Beschreibung von Quasiteilchenkorrekturen und optischen Spektren wird die volle inverse dielektrische Funktion benötigt und auch berechnet.

Numerische Herausforderungen bestehen insbesondere bei der Berücksichtigung der Vollständigkeit der Zustände, die erst für eine große Anzahl numerisch gewährleistet werden kann. Dabei konnten wir aber zeigen, daß bei simultaner Betrachtung von Quasiteilchenkorrekturen und optischer Spektren mit Vielteilcheneffekten die Zahl der Bänder um eine Größenordnung reduziert werden kann, da sich exzitonische Effekte und Quasiteilchenkorrekturen partiell gegenseitig kompensieren. Um die

hohen numerischen Anforderungen bei der Berechnung der Quasiteilchenkorrekturen zu begrenzen, schlagen wir vor, die Selbstenergie in vollständiger statischer COHSEX-Approximation zu berechnen und die Dynamik der Abschirmung näherungsweise nur noch durch einen zustandsabhängigen Quasiteilchenrenormalisierungsfaktor zu berücksichtigen.

Weiterhin finden wir, daß die Superzellengröße eine Rolle spielt, insbesondere im Hinblick auf die Berücksichtigung von Streuzuständen in Quasiteilchenkorrekturen und optische Spektren. Wir halten es für eine sinnvolle und konsistente Vorgehensweise, diese Streuzustände bei der Berechnung von optischen Spektren für nicht zu große Photonenenergien außer acht zu lassen.

Trotz dieser Einschränkungen ist die Berechnung der optischen Eigenschaften für alle betrachteten Systeme, unabhängig von ihrer Dimensionalität, mit ein und demselben Formalismus möglich. Dies wird eindrucksvoll bei der Untersuchung von Wasser bestätigt, welches sowohl kondensiert als Eiskristall, als auch als einzelnes Molekül in Gasphase untersucht wurde. Experimentelle Ergebnisse können für beide Formen des Wassers reproduziert werden. Darüberhinaus finden wir, daß der erste Absorptionspeak in fester und flüssiger Phase von Wasser klar einem Frenkel-Exziton zugeordnet werden kann.

Weitergehende Untersuchungen auf der Basis der vorgelegten Arbeit könnten die Betrachtung von Oberflächen mit adsorbierten Molekülen und insbesondere deren optische Spektren mit Vielteilcheneffekten sein. Darüberhinaus ist die Berücksichtigung des Elektronenspins eine lohnende Erweiterung der verwendeten Vielteilchenstörungstheorie, um die Spinpolarisation für molekulare Anregungen mit zu erfassen. Um einen besseren Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen, ist ebenfalls eine Erweiterung um Schwingungs- und Rotationsanteile der Moleküle sinnvoll. Da unserer Methode mit $O(N^4)$ skaliert (N Zahl der Atome), ist insbesondere die genaue Berechnung von großen Molekülen effizienter möglich, als mit hochgenauen quantenchemischen Methoden. Eine Ausdehnung der Rechnungen auf andere Molekülsysteme und Oberflächen ist für eine breitere Basis des Vergleichs der Ergebnisse mit anderen theoretischen Arbeiten und experimentellen Daten wünschenswert.

A Vollständige Variation der Selbstenergie in GW -Approximation

Die Variation der Selbstenergie in GW -Approximation führt zunächst auf die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung und deren Variation

$$\frac{\delta\Sigma(34)}{\delta G(56)} = i\hbar\delta(3-5)\delta(4-6)W(43^+) + i\hbar G(34)\frac{\delta W(43^+)}{\delta G(56)}. \quad (\text{A-1})$$

Um die Variation der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung explizit ausführen zu können, ist eine Rückführung auf die Greensche Einteilchenfunktion notwendig. Mit der Definition der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung kann die Variation auf die inverse dielektrische Funktion abgewälzt werden

$$\frac{\delta W(43^+)}{\delta G(56)} = \int d7v(4-7)\frac{\delta\varepsilon^{-1}(73^+)}{\delta G(56)}. \quad (\text{A-2})$$

Durch die Inversionsrelation der dielektrischen Funktion

$$\int d8\varepsilon^{-1}(3^+8)\varepsilon(83') = \delta(3^+ - 3') \quad (\text{A-3})$$

$$\int d8\frac{\delta\varepsilon^{-1}(3^+8)}{\delta G(56)}\varepsilon(83') = - \int d8\varepsilon^{-1}(3^+8)\frac{\delta\varepsilon(83')}{\delta G(56)} \quad (\text{A-4})$$

und deren erneuter Anwendung

$$\int d(83')\frac{\delta\varepsilon^{-1}(3^+8)}{\delta G(56)}\varepsilon(83')\varepsilon^{-1}(3'9) = \int d(83')\varepsilon^{-1}(3^+8)\frac{\delta\varepsilon(83')}{\delta G(56)}\varepsilon^{-1}(3'9), \quad (\text{A-5})$$

kann man die Variation der inversen dielektrischen Funktion auf die der dielektrischen Funktion selbst zurückführen

$$\frac{\delta\varepsilon^{-1}(3^+9)}{\delta G(56)} = - \int d(83')\varepsilon^{-1}(3^+8)\frac{\delta\varepsilon(83')}{\delta G(56)}\varepsilon^{-1}(3'9). \quad (\text{A-6})$$

Die dielektrische Funktion in Näherung unabhängiger Teilchen

$$\varepsilon(83') = \delta(8-3') - \int d9v(8-9)P^{RPA}(93') \quad (\text{A-7})$$

mit

$$P^{RPA}(93') \equiv G(93'^+)G(3'9^+) \quad (\text{A-8})$$

ist unmittelbar auf Greensche Einteilchenfunktionen zurückführbar, Abschnitt II.2.2. Die Variation der dielektrischen Funktion ist damit leicht ausgeführt

$$\begin{aligned} \frac{\delta\varepsilon(83')}{\delta G(56)} &= i\hbar \int d9v(8-9)\frac{\delta G(93'^+)G(3'9^+)}{\delta G(56)} \\ &= i\hbar \int d9v(8-9)\{\delta(9-5)\delta(3^+-6)G(3'9^+) + \delta(3'-5)\delta(9^+-6)G(93'^+)\} \\ &= i\hbar\{v(8-5)\delta(3'^+-6)G(3'5^+) + \delta(3'-5)v(8-6^-)G(6^-3'^+)\}. \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

Dieses Resultat wenden wir nun auf Gleichung (A–6) bzw. Gleichung (A–2) an und erhalten

$$\frac{\delta W(43^+)}{\delta G(56)} = -i\hbar \int d(783') v(4-7) \varepsilon^{-1}(3^+8) \varepsilon^{-1}(3'7) \times \quad (\text{A-10})$$

$$\{v(8-5)\delta(3'^+-6)G(3'5^+) + \delta(3'-5)v(8-6^-)G(6^-3'^+)\}. \quad (\text{A-11})$$

Nach Ausnutzung der Delta-Funktionen haben wir als vorläufiges Resultat

$$\frac{\delta W(43^+)}{\delta G(56)} = -i\hbar \int d(78) v(4-7) \varepsilon^{-1}(3^+8) G(6^-5^+) \times \quad (\text{A-12})$$

$$\{\varepsilon^{-1}(6^-7) v(8-5) + \varepsilon^{-1}(57) v(8-6^-)\} \quad (\text{A-13})$$

und mit der Definition der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung endgültig

$$\frac{\delta W(43^+)}{\delta G(56)} = i\hbar G(6^-5^+) (W(53^+)W(46^-) + W(6^-3^+)W(45)). \quad (\text{A-14})$$

Es ist möglich eine geschlossene Bethe-Salpeter-Gleichung unter Berücksichtigung dieses Termes aufzustellen, dabei muß aber die Dynamik der Abschirmung vernachlässigt sowie die Shindo-Approximation, Gleichung (III–28), für die Polarisationsfunktion verwendet werden [38]. Der Exzitonenhilamtonian mit den bisher verwendeten Näherungen, wie nur teilchenzahlerhaltende Terme, Vernachlässigung der Dynamik in der Abschirmung, Hermitizität wird damit erweitert zu

$$H_{c',v',\mathbf{k}'}^{c,v,\mathbf{k}} = \{\varepsilon_{c\mathbf{k}}^{QP} - \varepsilon_{v\mathbf{k}}^{QP}\} \delta_{c,c'} \delta_{v,v'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} - \Xi_{c',v',\mathbf{k}'}^{c,v,\mathbf{k}} - K_{c',v',\mathbf{k}'}^{c,v,\mathbf{k}} \quad (\text{A-15})$$

mit dem Korrekturterm K

$$K_{c',v',\mathbf{k}'}^{c,v,\mathbf{k}} = \sum_{\lambda\lambda'} \left\{ W_{c'\mathbf{k}',\lambda'}^{c\mathbf{k},\lambda} W_{v\mathbf{k},\lambda}^{v'\mathbf{k}',\lambda'} \left[\frac{\Theta(\varepsilon_{\lambda'} - \varepsilon_{\lambda})}{\varepsilon_c(\mathbf{k}) - \varepsilon_{c'}(\mathbf{k}') - \varepsilon_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda'}} - \frac{\Theta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda'})}{\varepsilon_v(\mathbf{k}) - \varepsilon_{v'}(\mathbf{k}') - \varepsilon_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda'}} \right] \right. \\ \left. - W_{\lambda',v',\mathbf{k}'}^{c\mathbf{k},\lambda} W_{v\mathbf{k},\lambda}^{\lambda',c'\mathbf{k}'} \left[\frac{\Theta(-2\mu + \varepsilon_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda'})}{\varepsilon_c(\mathbf{k}) + \varepsilon_{v'}(\mathbf{k}') - \varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda'}} + \frac{\Theta(2\mu - \varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda'})}{\varepsilon_v(\mathbf{k}) - \varepsilon_{c'}(\mathbf{k}') - \varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda'}} \right] \right\}. \quad (\text{A-16})$$

Der Term μ steht für das chemische Potential, bzw. die Fermi-Energie. Da der Korrekturterm proportional zu W^2 ist, kann sein Einfluß nur geringer als der des linearen Anteils in Ξ sein.

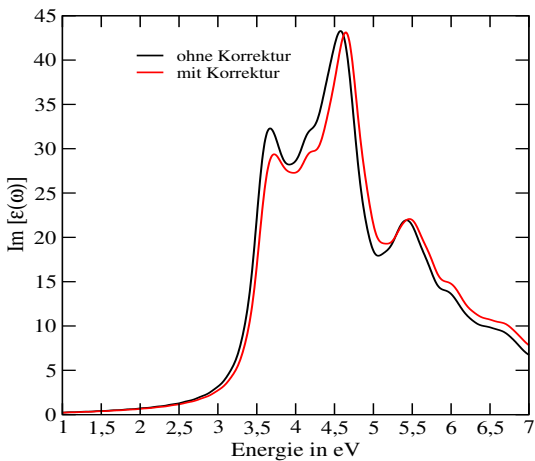


Abbildung A.1: Vergleich des Siliziumspektrums mit und ohne Korrekturterm K , Gl. (A–15) im Exzitonenhilamtonian; 25 zufällige \mathbf{k} -Punkte, 8-Atomzelle.

Der tatsächliche Einfluß, Bild A.1, für Silizium ist in der Tat recht gering und von der Wirkung etwa mit Lokalfeldkorrekturen vergleichbar, wenn auch kleiner. Tatsächlich müssen wir aber bedenken, daß der Korrekturterm, obwohl von linearem $\delta W/\delta G$ herrührend, einer quadratischen Entwicklung entspricht. Die Variation der Selbstenergie $\delta\Sigma (= GW - G^3W^2 + \dots)/\delta G = (W + 2G^2W^2) - (3G^2W^2 + 4G^4W^3) + \dots$ mit Berücksichtigung des quadratischen G^3W^2 -Terms würde aber eher zu einer Überkompensation der Korrektur und damit zu einer geringen Verstärkung des Exzitonischen Effektes führen. Es ist also im Rahmen einer linearen Entwicklung von GW durchaus konsistent die Variation von $\delta W/\delta G$ zu vernachlässigen, dies wird durch unsere Rechnung auch numerisch bestätigt.

Literaturverzeichnis

- [1] E. L. Briggs, D. J. Sullivan, and J. Bernholc, Phys. Rev. B **54**, 14362 (1996).
- [2] M. Preuss *et al.*, J. Comput. Chem. **25**, 112 (2004).
- [3] L. X. Benedict *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 085310 (2003).
- [4] L. Hedin and S. Lundqvist, Solid State Phys. **23**, 1 (1969).
- [5] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [6] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [7] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, Phys. Rev. B **37**, 10159 (1988).
- [8] H. Ehrenreich and M. Cohen, Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
- [9] S. Albrecht, L. Reining, R. D. Sole, and G. Onida, Phys. Rev. Lett. **80**, 4510 (1998).
- [10] S. Albrecht, PhD-Thesis: Optical absorption spectra of semiconductors and insulators.
- [11] L. X. Benedict, E. L. Shirley, and R. B. Bohn, Phys. Rev. Lett. **80**, 4514 (1998).
- [12] L. X. Benedict, E. L. Shirley, and R. B. Bohn, Phys. Rev. B **57**, R9385 (1998).
- [13] M. Rohlfing and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **81**, 2312 (1998).
- [14] M. Rohlfing and S. G. Louie, Phys. Rev. B **62**, 4927 (2000).
- [15] I. Vasiliev, S. Ögüt, and J. Chelikowsky, MRS Symp. Proc **579**, 91 (2000).
- [16] M. Rohlfing and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **80**, 3320 (1998).
- [17] *Density Functional Theory - An Approach to the Quantum Many-body Problem* (Springer-Verlag).
- [18] D. Ceperley, Phys. Rev. B **18**, 3126 (1978).
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [22] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [23] K. R. Kganyago and P. E. Ngoepe, Molecular Simulation **22**, 39 (1999).
- [24] J. E. Ortega and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **47**, 2130 (1993).
- [25] G. E. Engel and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **54**, 8420 (1996).
- [26] J. P. Perdew and M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [27] L. J. Sham and M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983).
- [28] F. Bechstedt, Vorlesung *Thermodynamische Green-Funktion und ihre Anwendungen* (2000).
- [29] G. C. Wick, Phys. Rev. **80**, 268 (1950).
- [30] *Einführung in die Vielelektronentheorie der Kristalle* (Akademie-Verlag).
- [31] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. **A240**, 539 (1957).
- [32] S. L. Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).
- [33] N. Wiser, Phys. Rev. **129**, 62 (1963).
- [34] R. D. Sole and E. Fiorino, Phys. Rev. B **29**, 4631 (1984).
- [35] G. Strinati, Phys. Rev. B **29**, 5718 (1984).
- [36] *Einführung in die Elektronentheorie der Metalle* (AV Geest & Portig).
- [37] R. D. Sole and R. Girlanda, Phys. Rev. B **48**, 11789 (1993).
- [38] K. Shindo, J. Phys. Soc. Japan **29**, 287 (1970).
- [39] R. Zimmermann, phys. stat. sol. (b) **48**, 603 (1971).
- [40] P. H. Hahn, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, Phys. Rev. Lett. **88**, 016402 (2002).
- [41] W. G. Schmidt, S. Glutsch, P. H. Hahn, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **67**, 085307 (2003).
- [42] S. Glutsch and D. S. Chemla, Phys. Rev. B **54**, 11592 (1996).

- [43] H. R. Phillip and H. Ehrenreich, *Semiconductors and Semimetals* **3**, 93 (1967).
- [44] M. Lannoo, M. Schlüter, and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **32**, 3890 (1985).
- [45] B. I. Lundqvist, *Phys. kondens. Materie* **6**, 193 (1967).
- [46] A. W. Overhauser, *Phys. Rev. B* **3**, 1888 (1971).
- [47] C. Kreß, Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena (1994).
- [48] F. Bechstedt, R. D. Sole, G. Cappellini, and L. Reining, *Solid State Commun.* **84**, 765 (1992).
- [49] M. Rohlfing, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (1993).
- [50] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [51] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **48**, 17791 (1993).
- [52] W. G. Schmidt and P. H. H. *et al.*, in *High Performance Computing in Science and Engineering '03*
- [53] <http://nemo.physics.ncsu.edu>.
- [54] J. R. Chelikowski, N. Troullier, and Y. Saad, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1240 (1994).
- [55] L. Collatz, *The Numerical Treatment of Differential Equations*.
- [56] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40**, 2980 (1989).
- [57] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [58] M. Fuchs and M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* www.fhi-berlin.mpg.de/th/fhi98md/fhi98PP/.
- [59] X. Gonze, P. Käckell, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **41**, 12264 (1990).
- [60] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **3**, 244 (1944).
- [61] Landolt-Börnstein, in *Band 3*, edited by K.-H. Hellwege and O. Madelung (Springer).
- [62] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [63] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *phys. stat. sol. (b)* **119**, 9 (1983).
- [64] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [65] H.-W. Streitwolf, *Gruppentheorie in der Festkörperphysik* (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig).
- [66] G. M. Ren and J. M. Rorison, *Phys. Rev. E* **69**, 036705 (2004).
- [67] R. Haydock and R. L. Te, *Phys. Rev. B* **49**, 10845 (1994).
- [68] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **35**, 5585 (1987).
- [69] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. B* **27**, 985 (1983).
- [70] B. Adolph, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **63**, 125108 (2001).
- [71] S. Zollner *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**, 7915 (1993).
- [72] P. Lautenschlager, M. Garriga, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **36**, 4813 (1987).
- [73] A. D. Papadopoulos and E. Anastassakis, *Phys. Rev. B* **43**, 5090 (1990).
- [74] A. Ohtake *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **?**, ? (submitted).
- [75] J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1649 (1982).
- [76] F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics* (Springer-Verlag).
- [77] D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna, and L. T. Florenz, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 957 (1988).
- [78] D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna, and L. T. Florenz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 1327 (1988).
- [79] A. Bagchi, R. G. Barrera, and A. K. Rajagopal, *Phys. Rev. B* **20**, 4824 (1979).
- [80] R. D. Sole, *Solid State Commun.* **37**, 537 (1981).
- [81] W. G. Schmidt, Habilitationsschrift, Friedrich Schiller Universität Jena.
- [82] V. L. B. *et al.*, *Solid State Commun.* **56**, 449 (1985).
- [83] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1956 (1985).
- [84] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin).
- [85] W. G. S. *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, R16335 (2000).
- [86] L. Mantese, K. A. Bell, D. E. Aspnes, and U. Rossow, *Phys. Lett. A* **253**, 93 (1999).
- [87] W. L. Mochan and R. G. Barrera, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1192 (1985).

- [88] B. S. Mendoza, R. D. Sole, and A. I. Shkrebtii, Phys. Rev. B **57**, R12709 (1998).
- [89] W. G. Schmidt and J. Bernholc, Phys. Rev. B **61**, 7604 (2000).
- [90] W. G. Schmidt, J. Bernholc, and F. Bechstedt, Appl. Surf. Sci. **166**, 179 (2000).
- [91] R. Shioda and J. van der Weide, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 266 (1998).
- [92] M. D. Pashley, Phys. Rev. B **40**, 10481 (1989).
- [93] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer Verlag, Berlin).
- [94] G. K. und G. Neugebauer, *Grundlagen der Thermodynamik* (Spektrum Akademischer-Verlag).
- [95] L. . Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 5* (Verlag Harri Deutsch).
- [96] A. Kley, Dissertation, Technische Universität Berlin.
- [97] C. D. MacPherson, R. A. Wolkow, C. E. J. Mitchell, and A. B. McLean, Phys. Rev. Lett. **77**, 691 (1996).
- [98] W. G. Schmidt *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 14596 (1998).
- [99] W. G. Schmidt, Appl. Phys. A **75**, 89 (2002).
- [100] L. Li, B.-K. Han, Q. Fu, and R. F. Hicks, Phys. Rev. Lett. **82**, 1879 (1999).
- [101] P. Vogt *et al.*, Phys. Rev. B **60**, R5117 (1999).
- [102] V. P. L. *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. **18**, 1492 (2000).
- [103] O. Pulci, K. Lüdge, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, Surf. Sci. **464**, 272 (2000).
- [104] W. G. Schmidt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 126101 (2003).
- [105] P. H. Hahn and W. G. Schmidt, Surf. Rev. Lett. **10**, 163 (2003).
- [106] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [107] G. Chen *et al.*, Phys. Rev. B **31**, R121303 (2003).
- [108] O. Pulci, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, phys. stat. sol. (a) **184**, 105 (2001).
- [109] L. Töben, Dissertation, Technische Universität Berlin.
- [110] A. M. Frisch *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 2488 (1999).
- [111] L. Töben *et al.*, Surf. Sci. **494**, L755 (2001).
- [112] M. Zorn *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 11557 (1999).
- [113] Z. Kollonitsch *et al.*, J. Cryst. Growth **261**, 289 (2004).
- [114] F. Bechstedt, M. Fiedler, C. Kress, and R. D. Sole, Phys. Rev. B **49**, 7357 (1994).
- [115] U. Itoh, Y. Toyoshima, and H. Onuki, J. Chem. Phys. **85**, 4867 (1986).
- [116] M. A. Dillon, R.-G. Wang, Z.-W. Wang, and D. Spence, J. Chem. Phys. **82**, 2909 (1985).
- [117] M. Suto and L. C. Lee, J. Chem. Phys. **84**, 1160 (1986).
- [118] R. m. V. Persönliche Information von Martin Preuss, preuss@ifto.physik.uni-jena.de.
- [119] R. W. Godby and I. D. White, Phys. Rev. Lett. **80**, 3161 (1998).
- [120] A. Baldereschi and E. Tosatti, Phys. Rev. B **17**, 4710 (1978).
- [121] G. E. Engel and B. Farid, Phys. Rev. B **47**, 15931 (1993).
- [122] M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **75**, 3489 (1995).
- [123] J. C. Grossman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 472 (2001).
- [124] R. Onaka and T. Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn. **24**, 548 (1968).
- [125] K. Kobayashi, J. Phys. Chem. **87**, 4317 (1983).
- [126] G. D. Kerr *et al.*, Phys. Rev. A **5**, 2523 (1972).
- [127] H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa, and C.-C. Kao, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **97**, 6264 (2000).
- [128] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, and R. Car, J. Chem. Phys. **99**, 9080 (1993).
- [129] G. P. Parravicini and L. Resca, Phys. Rev. B **8**, 3009 (1973).
- [130] L. Resca and R. Resta, phys. stat. sol. (b) **81**, 129 (1977).
- [131] W. Y. Ching, M.-Z. Huang, and Y.-N. Xu, Phys. Rev. Lett. **71**, 2840 (1993).
- [132] B. D. Bursulaya, J. Jeon, C.-N. Yang, and H. J. Kim, J. Phys. Chem. A **104**, 45 (2000).
- [133] <http://www.lsbu.ac.uk/water/>.
- [134] I. Morrison *et al.*, J. Phys. Chem. B **101**, 6146 (1997).
- [135] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Enzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [136] W. F. Chan, G. Cooper, and C. E. Brion, Chem. Phys. **178**, 387 (1993).

LEBENS LAUF

Name: Patrick Helmut Hahn
Adresse: Dornburger Straße 12, 07743 Jena, Deutschland
Telephon: (03641) 947163 (Dienst)
E-Post: patrick@ifto.physik.uni-jena.de
Geburt: 2. Oktober 1975 in Wismar
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet mit Nadin Hahn
Kinder: Nova Petra-Heidrun Hahn

AUSBILDUNG

1982 – 90 Polytechnische Oberschule
„Friedrich Schiller“ Gera
1990 – 94 Karl-Theodor-Liebe Gymnasium Gera
Abitur mit 1,7 – Juli 1994
1995 – 2001 Physikstudium,
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Diplom in Physik “sehr gut” – Januar 2001

BESCHÄFTIGUNG

1998	Friedrich-Schiller-Universität Jena	Entwicklung neuer Versuche im A-Praktikum (HiWi)
2000	Friedrich-Schiller-Universität Jena	Assistent im A-Praktikum (HiWi)
seit 2001	Friedrich-Schiller-Universität Jena Institut für Festkörpertheorie und Theoretische Optik	wissenschaftlicher Mitarbeiter

FORSCHUNGSaufenthalte

08/2002 – 10/2002 University of Rome Tor Vergata, Italien
Marie Curie Fellowship
Kontraktnummer HPMT-CT-2001-00242
08/2003 – 10/2003 North Carolina State University,
Drexel Professor of Physics Jerry Bernholc,
Raleigh, USA

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angaben der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt (als betreuender Hochschullehrer),
2. Dr. Wolf Gero Schmidt (als Leiter der „Computational Materials Science Group“).

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 15. Oktober 2004

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

1. M Palummo, O Pulci, R Del Sole, A Marini, P Hahn, WG Schmidt and F Bechstedt
The Bethe-Salpeter equation: a first-principles approach for calculating surface optical spectra
J. Phys.: Cond. Matter 16, S4313 (2004).
2. A Zeiser, N Bücking, J Götze, J Förstner, P Hahn, WG Schmidt, A Knorr
Dynamics of the phonon-induced electron transfer between semiconductor bulk and surface states
phys. stat. sol. (b) 241, R60 (2004).
3. WG Schmidt, K Seino, PH Hahn, F Bechstedt, W Lu, S Wang, J Bernholc
Calculation of surface optical properties: from qualitative understanding to quantitative predictions
Thin Solid Films 455/456, 764 (2004).
4. F Bechstedt, R Del Sole, S Glutsch, PH Hahn, O Pulci, WG Schmidt
Many-body and overlayer effects on surface optical properties
phys. stat. sol. (b) 240, 469 (2003).
5. C Castillo, BS Mendoza, WG Schmidt, PH Hahn, F Bechstedt
Layer-by-layer analysis of surface reflectance anisotropy in semiconductors
Phys. Rev. B 68, 041310(R) (2003).
6. PH Hahn, WG Schmidt, F Bechstedt, O Pulci, R Del Sole
P-rich GaP(001)/(2x2) surface: A hydrogen-adsorbate structure determined from first-principles calculations
Phys. Rev. B 68, 033311 (2003).
7. PH Hahn, WG Schmidt
Surface Ordering of P-rich InP(001): Hydrogen Stabilization vs Electron Correlation
Surf. Rev. Lett. 10, 163 (2003).
8. WG Schmidt, PH Hahn, F Bechstedt, N Esser, P Vogt, A Wange, W Richter
InP(001)-(2x1) Surface: A Hydrogen Stabilized Structure
Phys. Rev. Lett. 90, 126101 (2003).
9. WG Schmidt, S Glutsch, PH Hahn, F Bechstedt
Efficient $O(N^2)$ method to solve the Bethe-Salpeter equation
Phys. Rev. B 67, 085307 (2003).
10. PH Hahn, WG Schmidt, F Bechstedt
Bulk Excitonic Effects in Surface Optical Spectra
Phys. Rev. Lett. 88, 016402 (2002).
11. F Bechstedt, WG Schmidt, PH Hahn
Towards a Complete Many-Body Description: Optical Response of Real Surfaces
phys. stat. sol. (a) 188, 1383 (2001).

12. PH Hahn, WG Schmidt, F Bechstedt O Pulci and R Del Sole
Hydrogen terminated InP(001) and GaP(001) surfaces from first principles calculations
Hahn-Meitner-Institut Berlin, 2002
Eingeladener Vortrag
13. WG Schmidt, K Seino, M Preuß, PH Hahn, F Bechstedt
Silicon Surfaces Functionalized with Organic Molecules: Uracil Adsorption as a Prototypical Example
Proceedings of the 2004 Symposium of the John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 205 (2004)
14. WG Schmidt, PH Hahn, K Seino, M Preuß, F Bechstedt
Gas-Phase Epitaxy Grown InP(001) Surfaces From Real-Space Finite-Difference Calculations
High Performance Computing in Science and Engineering '03,
Springer-Verlag, Berlin, 155 (2003)
15. WG Schmidt, M Preuß, PH Hahn, K Seino, F Bechstedt
Optical Response of Semiconductor Surfaces and Molecules Calculated from First Principles
High Performance Computing in Science and Engineering, Munich 2002,
Springer-Verlag, Berlin, 259 (2003)
16. WG Schmidt, PH Hahn, F Bechstedt
Excitonic and Local-Field Effects in Optical Spectra from Real-Space Time-Domain Calculations
High Performance Computing in Science and Engineering '02,
Springer-Verlag, Berlin, 133 (2003)
17. WG Schmidt, PH Hahn, F Bechstedt
GaAs and InAs(001) Surface Structures from Large-scale Real-space Multigrid Calculations
High Performance Computing in Science and Engineering '01,
Springer-Verlag, Berlin, 178 (2002)

Gutachternvorschläge

Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt, FSU Jena

Institut für Festkörpertheorie und -optik
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Max-Wien-Platz 1
07743 Jena

Prof. Dr. Eckhard Pehlke, Universität Kiel

Institute of Theoretical Physics and Astrophysics
Leibnizstraße 15
24098 Kiel
Germany

Prof. Dr. Andreas Knorr, Technische Universität Berlin

Institut für Theoretische Physik PN7-1
Technische Universität Berlin
Hardenbergstr. 36
10623 Berlin
Germany

Dr. Lucia Reining, Head of Laboratoire des Solides Irradiés Theory Group

Laboratoire des Solides Irradiés
Commissariat à l'Energie Atomique - Centre National de la Recherche Scientifique
Unité de Recherche Associée 1380
Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau
France

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Mithilfe von zahlreichen Kollegen und Freunden nicht zustande gekommen.

Ganz besonders herzlich danken möchte ich Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt und Juniorprofessor Dr. Wolf Gero Schmidt, die mich bei unendlich vielen kleinen und großen Problemen unterstützt und durch ihr fortwährendes Interesse an dieser Arbeit, deren zustandekommen maßgeblich gefördert haben. Die interessanten Aspekte dieser Arbeit sind nicht zuletzt den zahlreichen gemeinsamen Diskussionen geschuldet, die mir erst die notwendigen Einblicke in die interessanten Probleme und die physikalische Problematik ermöglichten.

Weiterhin danken möchte ich allen Kollegen der Jenaer Arbeitsgruppe, wobei ich besonders Dr. Stephan Glutsch, Dr. Kaori Seino, Dr. Jan-Martin Wagner, Marion Fiedler und Martin Preuß hervorheben möchte.

Besonderer Dank gilt auch Prof. Rodolfo Del Sole und Dr. Olivia Pulci die mir für drei Monate in Rom beste Betreuung und Gastfreundschaft erwiesen. Darüberhinaus möchte ich auch Dr. Connor Hogan danken, der mir in dieser Zeit Freund und Kollege zugleich war.

Prof. Jerry Bernholc möchte ich für die freundliche Aufnahme in North Carolina, für zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und für die Einblicke in den „American Way of Life“ danken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine liebe Frau und meinen kleinen Stern, die die eigentliche Motivation für diese Arbeit darstellen.

Berechnung von Vielteilcheneffekten in den Anregungsspektren von Kristallen, Oberflächen und Molekülen

von Dipl.-Phys. Patrick Hahn

1. Der Formalismus der Greensfunktionen, der auf der Vielteilchenstörungstheorie basiert, kann erfolgreich auf die Beschreibung von Vielteilcheneffekten in Anregungsspektren von Kristallen, Oberflächen und Molekülen unabhängig vom Confinement angewendet werden. Dies betrifft sowohl die elektronischen Einteilchen- als auch die Paaranregungen.
2. Optische Spektren, die auf Einteilchen-Quasiteilchen-Niveau berechnet werden, zeigen im allgemeinen deutliche Abweichungen zum Experiment. Erst die Einbeziehung von Paar-Wechselwirkungen, z.B. exzitonische Effekte, erlaubt die korrekte Beschreibung der Spektren für Kristalle, Oberflächen und Moleküle.
3. Es ist möglich, anders als in der Literatur angegeben, eine vollständige Variation der Selbstenergie in *GW*-Approximation durchzuführen. Die Variation der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung W nach der Greensfunktion G ergibt einen zusätzlichen Beitrag zum Integral-kern der Bethe-Salpeter-Gleichung der proportional zu W^2 ist. Wegen der schnellen Konvergenz der Austausch-Korrelationsselbstenergie mit W sind Terme höherer Ordnung offensichtlich vernachlässigbar, wie sich am Beispiel des Absorptionsspektrums von Silizium auch numerisch zeigen läßt.
4. Die Lokalfeldkorrekturen zur makroskopischen dielektrischen Funktion nach Adler und Wiser lassen sich durch einen Elektron-Loch-Austauschterm im Paarhamiltonian modellieren.
5. Eine dielektrische Modellfunktion, die zwischen dem Verhalten des freien Elektronengases bei großem Wellenvektor und der statischen Abschirmung bei verschwindendem Wellenvektor interpoliert, ist ausreichend zur Beschreibung von Quasiteilchenkorrekturen und exzitonischen Effekten bei Kristallen und Oberflächen. Für Systeme wie Moleküle mit stark inhomogener Verteilung der Elektronen muß aber die volle frequenzabhängige dielektrische Matrix berücksichtigt werden, dielektrische Modellfunktionen sind nicht mehr anwendbar.
6. Die Berechnung von optischen Spektren unter Einbeziehung von exzitonischen Effekten ist wegen der vielen zu berücksichtigenden Paarzustände ein numerisch sehr aufwendiger Prozeß. Jedoch kann die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung für die Polarisationsfunktion als Anfangswertproblem formuliert werden, welches nur noch mit $O(N^2)$ skaliert, im Gegensatz zur allgemein verwendeten Diagonalisierung die mit $O(N^3)$ geht (N als Rang des Exzitonhamiltonians).
7. Die Berechnung von optischen Spektren mit exzitonischen Effekten ist auch für Oberflächen, die in „repeated-slab approximation“ beschrieben werden, möglich. Das Reflexions-Anisotropie-Spektrum der Si(110)-Oberfläche ist dafür eine prototypische Größe. Der intrinsische Anteil der optischen Anisotropie wird durch anisotrope Terminierung der Kristallwellenfunktionen an der Oberfläche dominiert. Die eigentlich als bedeutender Anteil an der optischen Anisotropie angesehenen Oberflächenlokalfeldeffekte scheinen dagegen bei Siliziumoberflächen nur einen geringen Einfluß zu haben.

8. Wasserstoff ätzt im allgemeinen die (001)-Wachstumsoberflächen von III-V Halbleitern. Dies gilt jedoch nicht mehr für die (001)-Oberflächen von Indium- und Galliumphosphid. Im Gegenteil, hier adsorbiert Wasserstoff an der Oberfläche und bewirkt eine langreichweitige Ordnung einer ansonsten ungeordneten Oberfläche. Diese kann in STM-Bildern dieser Oberflächen als Zick-Zack-Strukturen beobachtet werden. Effekte der starken Elektronenkorrelation werden für die Erklärung der Strukturen nicht benötigt.
9. Trotz der vergleichsweise inhomogenen Struktur von Molekülen und der damit verbundenen inhomogenen Ladungsdichte, ist deren struktureller und elektronischer Grundzustand mit hoher Genauigkeit mittels Dichtefunktionaltheorie beschreibbar.
10. Ebenso wie bei Kristallen und Oberflächen existieren auch bei Molekülen ungedämpfte Quasiteilchen mit quasi unendlich langer Lebensdauer. Insbesondere zeigen die Spektralfunktionen der Greensfunktionen an den Quasiteilchenenergien δ -förmige Peaks; danebenliegende Satellitenstrukturen sind vergleichsweise klein.
11. Die Nichtdiagonalelemente der Selbstenergie sind auch bei Molekülen im allgemeinen vernachlässigbar. Dies trifft aber nicht auf die Ankopplung von Streuzuständen zu. Solche Zustände zeigen, abhängig von der Superzellengröße, eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung mit den eigentlichen Molekülzuständen. Eine sinnvolle Näherung ist, diese Zustände zu vernachlässigen, obwohl sie im Sinne einer exakten Vollständigkeit mit zu berücksichtigen wären.
12. Der dynamische Anteil der Selbstenergie ist klein im Bereich der Kohn-Sham-Energien. Daher kann eine effiziente Approximation der Selbstenergie, für deren numerisch äußerst aufwendige Berechnung, verwendet werden. Als Näherung ist die Selbstenergie in vollständiger statischer COHSEX-Approximation geeignet, wobei die Dynamik durch einen zustandsabhängigen, aber zu fixierenden, Quasiteilchenrenormalisierungsfaktor berücksichtigt wird.
13. Die Berechnung von exzitonischen Effekten für Moleküle ist mit ähnlichen Näherungen im Exzitonhamiltonian, wie sie auch für Kristalle und Oberflächen verwendet werden, möglich. Insbesondere ist die Dynamik im Kern des Exzitonhamiltonians vernachlässigbar. Darüberhinaus sind auch hier die nichtresonanten, nichtteilchenzahlerhaltenden Anteile wie bei Kristallen vernachlässigbar.
14. Wasser in kondensierten Phasen, flüssiges Wasser oder Eiskristalle unterschiedlicher Symmetrie, zeigen einen stark ausgeprägten Absorptionspeak bei 8.7eV . Dieser Absorptionspeak ist molekularen Ursprungs und wird durch ein stark lokalisiertes Frenkel-Exziton verursacht.
15. Molekulares und kondensiertes Wasser zeigen ein unterschiedliches Absorptionsverhalten. Insbesondere setzt die Absorption der kondensierten Phasen bei größeren Energien ein, als die des Moleküls. Dieses zunächst überraschende Verhalten wird durch eine Delokalisation der Exzitonwellenfunktion verursacht, die aufgrund von benachbarten Molekülen größer ist, als man durch eine veränderte Abschirmung erwarten würde.